PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 18. 15. September 1908. 9. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 19 am 14. September 1908.

INHALT.

Originalmitteilungen:

W. Voigt, Beobachtungen über natürliche und magnetische Drehung der Polarisationsebene in Kristallen von Honda. S. 585.

R. W. Wood, Über die Emission polarisierten Lichtes seitens fluoreszierender Gase. S. 590.

H. Zickendraht, Untersuchungen am fluoreszierenden Natriumdampfe. S. 593.

R. v. Hirsch, Versuche über Gasbildung in Entladungsröhren. S. 603.

W. Kaufmann, Leuchtende Wolke. S. 606.

E. Rudolfi, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. S. 607.

Vorträge und Reden:

E. Gerland, Über die Stetigkeit der Entwicklung der physikalischen Kenntnisse. S. 609.

Praktische Ecke:

W. Kaufmann, Eine Bandklemme. S. 616.

Fragekasten. S. 616.

Tagesereignisse. S. 616.

Personalien. S. 616.

Gesuche. S. 616.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Beobachtungen über natürliche und magnetische Drehung der Polarisationsebene in Kristallen von K. Honda.

Von W. Voigt.

Der Zweck der mitzuteilenden Untersuchung war in erster Linie die Beschaffung von Zahlenmaterial für die in der Überschrift genannten Erscheinungen, desgleichen bisher nur recht spärlich vorhanden ist. Daneben sollte aber womöglich auch eine Frage von größerer prinzipieller Bedeutung erledigt werden.

Die ältere Auffassung der natürlichen Drehung in Kristallen ging dahin, daß dieselbe hier, wie bei isotropen Körpern, durch einen einzigen (von der Farbe abhängigen) Parameter bestimmt würde. Sie bot sich von selbst, da die natürliche Drehung bis vor kurzem (außer bei regulären, den isotropen Medien äquivalenten Kristallen) nur bei einachsigen Kristallen in der Richtung der optischen Achse beobachtet war, und diese Beobachtung natürlich nur auf einen Parameter führte. Die wichtige Entdeckung Pocklingtons[1]), daß die natürliche Drehung bei einzelnen zweiachsigen Kristallen vorkommt, und daß unter diesen Rohrzucker längs der beiden Achsenrichtungen nach Sinn und Größe verschiedene Drehungen liefert, bewies, daß die natürliche Drehung bei zweiachsigen Kristallen von mehreren Parametern abhängt. Dasselbe gelang mir[2]) bei einem einachsigen Kristalle (Quarz) zu zeigen, indem ich die sehr kleine Wirkung der rotatorischen Kräfte in der Richtung normal zur optischen Achse der Messung unterwarf.

Der hiermit erledigten Frage geht nun ersichtlich die andere parallel, ob die magnetische Drehung ein ein- oder ein mehrparametrischer Vorgang ist. Da eine Wirkung der rotatorischen magnetischen Kräfte in anderen Richtungen, als denen der optischen Achsen, kaum nachweisbar ist — wenigstens sind meine dahin zielenden vielfachen Versuche sämtlich ohne Resultat geblieben, — so spitzte die Frage sich dahin zu, ob sich bei einem zweiachsigen Kristall, dessen beide optischen Achsen kristallographisch ungleichwertig sind, Verschiedenheiten zwischen den, den beiden Achsenrichtungen zugeordneten, magnetischen Drehungen nachweisen lassen.

Der einfachste Fall, wo die Voraussetzung der Ungleichwertigkeit der optischen Achsen erfüllt ist, findet sich bei monoklinen Kristallen, falls die Ebene der optischen Achsen normal zur zweizähligen Symmetrieachse resp. parallel der kristallographischen Symmetrieebene liegt. Dieser Fall bietet sich also vor allem zur Untersuchung.

Da keineswegs alle nach Symmetrie möglichen Erscheinungen bei Kristallen auch faktisch auftreten, so hatte es ein gewisses Interesse, zu untersuchen, was die Elektronentheorie bezüglich der magnetischen Drehung in der Richtung ungleichwertiger optischer Achsen aussagt. Wie die nachfolgende Skizze dieser Untersuchung zeigt, läßt die Elektronentheorie eine Verschiedenheit der magnetischen Drehung unter den geschilderten Umständen in der Tat zu.

Was die Resultate der Beobachtung angeht, so wird durch dieselben das Resultat der Theorie bei Rohrzucker anscheinend bestätigt. Allerdings ist dies Ergebnis mit einer gewissen Reserve auszusprechen, da die Messungen ziemlich große Schwierigkeiten bieten. Wenn genügend vollkommenes Material von anderen Kristallen derselben Symmetrie beschafft werden kann, soll die Untersuchung fortgesetzt werden.

1) H. C. Pocklington, Phil. Mag. (6) **2**, 361, 1901.
2) W. Voigt, Gött. Nachr. 1904, 155, Ann. d. Phys. 18, 645, 1905.

1. Theorie der magnetischen Drehung für monokline Kristalle erster Art.

Als monokline Kristalle erster Art sollen diejenigen von der oben geschilderten optischen Symmetrie bezeichnet werden; diejenigen zweiter Art sind dann solche, bei denen die Ebene der optischen Achsen die zweizählige Symmetrieachse enthält, resp. normal steht zu der kristallographischen Symmetrieebene.

Da der Beobachtung schließlich nur die Richtungen der optischen Achsen zugänglich sind, so kann die theoretische Untersuchung von vornherein auf Lagen der magnetischen Feldstärke und der Wellennormale innerhalb dieser Ebene beschränkt werden.

Wir legen die Z-Koordinatenachse in die zweizählige Symmetrieachse, die Wellennormale und die magnetische Feldstärke also in die XY-Ebene. Bezeichnet man die Elongationen eines schwingenden Elektrons aus der Ruhelage mit $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ und setzt periodische Schwingungen mit der Frequenz ν voraus, so werden die Bewegungsgleichungen des Elektrons die Form erhalten:

$$\begin{aligned} p_{11}\mathfrak{x} + p_{12}\mathfrak{y} - i\nu B\mathfrak{z} &= eX,\\ p_{21}\mathfrak{x} + p_{22}\mathfrak{y} + i\nu A\mathfrak{z} &= eY,\\ p_{33}\mathfrak{z} + i\nu(B\mathfrak{x} - A\mathfrak{y}) &= eZ. \end{aligned} \tag{1}$$

Dabei sind die $p_{hk} = p_{kh}$ im allgemeinen komplexe Funktionen der Frequenz ν, die in durchsichtigen Spektralgebieten aber als reell gelten können; sie stellen dann für jede Frequenz die Komponenten eines Tensortripels p_1, p_2, p_3 dar, dessen einer Tensor p_3 in die Z-Achse fällt und mit p_{33} identisch ist. A und B sind den Komponenten der (inneren) magnetischen Feldstärke proportional, unter deren Wirkung das Elektron schwingt; X, Y, Z sind die Komponenten der elektrischen Feldstärke in der Lichtwelle, e ist Elektronenladung.

Da wir die Entwicklung nicht weiter als bis zu den Gliedern erster Ordnung in der magnetooptischen Wirkung treiben wollen, so kann man aus dem System (1) folgern

$$\begin{aligned} p_{11}\mathfrak{x} + p_{12}\mathfrak{y} &= e(X + i\nu BZ/p_3),\\ p_{21}\mathfrak{x} + p_{22}\mathfrak{y} &= e(Y + i\nu AZ/p_3), \end{aligned} \tag{2}$$

$$p_3\mathfrak{z} = e\Big(Z - \frac{i\nu}{p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21}}[(Bp_{22} + Ap_{12})X - (Bp_{12} + Ap_{11})Y]\Big).$$

Die Komponenten $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ der elektrischen Polarisation sind nach dem Schema

$$\mathfrak{X} = X + 4\pi\Sigma\mathfrak{N}e\mathfrak{x} \tag{3}$$

zu berechnen, wobei $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Elektronen einer bestimmten Art in der Volumeneinheit bezeichnet, und die Summe über alle Arten zu erstrecken ist.

Wir schreiben das Resultat

$$\begin{aligned} \mathfrak{X} &= XP_{22} - YP_{12} + iQ_1Z,\\ \mathfrak{Y} &= YP_{11} - XP_{12} - iQ_2Z,\\ \mathfrak{Z} &= ZP_{33} - iQX + iQ_2Y. \end{aligned} \tag{4}$$

Dabei ist z. B.

$$\begin{aligned} P_{11} &= 1 + 4\pi\sum\frac{\mathfrak{N}e^2p_{11}}{p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21}},\\ P_{12} &= 4\pi\sum\frac{\mathfrak{N}e^2p_{12}}{p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21}},\\ Q_1 &= 4\pi\nu\sum\frac{\mathfrak{N}e^2(Bp_{22} + Ap_{12})}{p_{33}(p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21})},\\ Q_2 &= 4\pi\nu\sum\frac{\mathfrak{N}e^2(Ap_{11} + Bp_{12})}{p_{33}(p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21})}. \end{aligned} \tag{5}$$

Sind die p_{hk} Tensorkomponenten von dem oben geschilderten Verhalten, so ist $p_{11}p_{22} - p_{12}p_{21} = p_1p_2$, also vom Koordinatensystem unabhängig. Daraus folgt dann, daß auch die P_{hk} Tensorkomponenten von dem oben genannten Typus sind.

Für das Weitere ist es vorteilhaft, die Richtung der Wellennormalen festzuhalten und den Kristall gegen sie um die Z-Achse zu drehen. Wir wählen die Wellennormale zur X-Achse; die P_{hk} variieren dann mit der Lage des Kristalles. Gehen wir von den Richtungen der Tensoren P_1 und P_2 für die betreffende Farbe als Hauptlagen für die X- und Y-Achse aus und kürzen Kosinus und Sinus des Winkels (P_1, X) in c und s ab, so wird

$$\begin{aligned} P_{11} &= P_1c^2 + P_2s^2,\ P_{22} = P_1s^2 + P_2c^2,\\ P_{12} &= (P_2 - P_1)cs. \end{aligned} \tag{6}$$

Nun gilt, falls n den Brechungsindex bezeichnet, unter den gemachten Voraussetzungen nach den allgemeinen elektromagnetischen Gleichungen

$$\mathfrak{X} = 0,\ \mathfrak{Y} = n^2Y,\ \mathfrak{Z} = n^2Z; \tag{7}$$

dies liefert bei Kombination mit (4) und bei Elimination von X bis auf Glieder erster Ordnung:

$$\begin{aligned} Y\Big(n^2 - \frac{P_{11}P_{22} - P_{12}^2}{P_{22}}\Big) &= iZ\Big(\frac{Q_1P_{12}}{P_{22}} - Q_2\Big),\\ Z(n^2 - P_{33}) &= -iY\Big(\frac{Q_1P_{12}}{P_{22}} - Q_2\Big). \end{aligned} \tag{8}$$

Wirkt das äußere magnetische Feld nicht, so sind die Q_k gleich Null. Dann liefern die Formeln (8) je eine Schwingung parallel und normal zur Z-Achse, deren Brechungsindizes durch

$$n_p^2 = P_{33} = P_3,\ n_n^2 = \frac{P_{11}P_{22} - P_{12}^2}{P_{22}} = \frac{P_1P_2}{P_{22}}$$

gegeben sind.

Die Richtungen der optischen Achsen sind durch die Beziehung

$$n_p = n_n \tag{10}$$

definiert, welche zwei zweiseitige Richtungen bestimmt.

Für diese Richtungen gilt dann bei Einwirkung des Feldes

$$n^2 = P_{33} \pm \left(\frac{Q_1 P_{12}}{P_{22}} - Q_2\right), \qquad (11)$$

wobei die doppelten Vorzeichen zwei parallel der optischen Achse fortgepflanzten zirkulären Wellen entsprechen.

Die magnetische Drehung der Polarisationsebene ist mit der Differenz der beiden Brechungsindizes proportional. Bei den gewöhnlichen sie betreffenden Beobachtungen liegen die Kraftlinien parallel der Wellennormale; es ist hier sonach $B = 0$, und es wird wegen $p_{11} p_{22} - p_{12}^2 = p_1 p_2$, $p_{33} = p_3$

$$Q_1 = 4\pi\nu A \sum \frac{\mathfrak{N} e^2 p_{12}}{p_1 p_2 p_3}$$
$$Q_2 = 4\pi\nu A \sum \frac{\mathfrak{N} e^2 p_{11}}{p_1 p_2 p_3}. \qquad (12)$$

Handelt es sich um einen Kristall mit rhombischer Symmetrie, so kann man die auf jede Elektronenart ausgeübten (in den p_{hk} enthaltenen) Kräfte als dieser Symmetrie entsprechend annehmen. Hier liegen also die Tensoren p_k für jede Elektronenart und jede Frequenz, und demnach auch die P_k den Hauptachsen des Kristalles parallel. Die optischen Achsen liegen symmetrisch zu diesem Achsensystem; es ist sonach für zwei benachbarte Seiten von ihnen nach (6) für jede Elektronenart p_{11} resp. p_{22} völlig das gleiche, p_{12} dagegen von gleicher Größe und von entgegengesetztem Vorzeichen. P_{11}, P_{22} und Q_1. P_{12} sind demgemäß für beide optische Achsen die gleichen; demgemäß dreht ein solcher Kristall auch längs beider Achsen um denselben Betrag, — wie das seiner Symmetrie entspricht.

Anders bei einem monoklinen Kristall der ersten Art. Hier können für die verschiedenen Elektronenarten und die verschiedenen Frequenzen die Tensoren p_1 und p_2 innerhalb der XY-Ebene alle möglichen Lagen haben. Die optischen Achsen für irgendeine Farbe liegen zwar wieder symmetrisch zu den Tensoren P_1 und P_2, für sie beide haben wieder P_{11} und P_{22} gleiche, und hat P_{12} entgegengesetzt gleiche Werte; nicht aber gilt jetzt analoges für die p_{11} und p_{22}, resp. für p_{12}. Hieraus folgt dann, daß bei einem monoklinen Kristall, dessen optische Achsen in der optischen Symmetrieebene liegen, die Polarisationsebene des Lichtes längs beider Achsen um verschiedene Beträge gedreht wird, auch wenn bei gleicher äußerer die wirkende innere magnetische Feldstärke (und somit A) die gleiche Größe hat.

Die einfachste Annahme ist ja allerdings, daß die innere Feldstärke, unter der das Elektron schwingt, der äußeren proportional ist, gleichviel wie deren Richtung liegt. Indessen muß doch die Möglichkeit zugegeben werden, daß (selbst bei kleiner wahrnehmbarer Magnetisierbarkeit) in den Molekülen eines Kristalles die von außen ausgeübte magnetische Feldstärke je nach ihrer Orientierung gegen das Molekül ein verschieden starkes inneres Feld erregt. Die neuen Beobachtungen der Herren Kamerlingh Onnes und J. Becquerel[1]), die ich in einer späteren Notiz besprechen werde, drängen durchaus zu einer derartigen Annahme. Entspricht sie den Tatsachen, so kommt zu den oben besprochenen Ursachen der Verschiedenheit der magnetischen Drehung längs der beiden Kristallachsen noch die weitere, daß der Parameter A bei gleicher äußerer Feldstärke für die Richtungen der beiden optischen Achsen verschiedene Größe besitzt, falls dieselben kristallographisch ungleichwertig sind.

Beiläufig mag darauf hingewiesen werden, daß (auch wenn von derartigen Wirkungen abgesehen wird) die Drehung der Polarisationsebene für Licht, das parallel einer optischen Achse fortschreitet, nicht allein von der Feldkomponente (A) parallel zur Fortschreitungsrichtung abhängt, daß vielmehr auch die hierzu normale Komponente (B) einen Anteil gibt. Bei der Kleinheit der ganzen Wirkungen dürfte es indessen schwierig sein, derartige sehr eigenartige Effekte experimentell nachzuweisen.

2. Beobachtungen über natürliche Drehung.

Die Messungen der natürlichen und der magnetischen Drehung von ein- und zweiachsigen Kristallen sind bekanntlich dadurch erschwert, daß die reine Erscheinung je nur in der Richtung der optischen Achsen eintritt. Schon bei nur wenig gegen letztere geneigten Fortpflanzungsrichtungen wirkt die gewöhnliche Doppelbrechung störend und um so mehr, je dicker das Kristallpräparat ist. Daraus folgt, daß man mit möglichst parallelen Strahlenbündeln operieren muß.

Wir bedienten uns zur Beobachtung eines sehr guten Zeißschen Fernrohres von 32 cm Brennweite und ca. 20facher Vergrößerung, vor dessen Objektiv der Analysator und sodann die Kristallplatte befestigt war. Es folgte eine Linse von ca. 20 cm Brennweite, in deren Brennpunkt sich der Halbschattenapparat befand; ihm schloß sich der Polarisator an. Ein Wülfingscher Monochrometer lieferte von einem Nernstbrenner Lichtportionen, die genügend einfarbig waren.

Bei dieser Einrichtung erschienen die den Kristallplatten entsprechenden Ringsysteme im Okular in beträchtlicher Ausdehnung. Es handelte

1) J. Becquerel u. H. K. Onnes, Leiden Comm. Nr. 103, 1908, S. 15.

sich dann darum, die Trennungslinie des Halbschattenapparates möglichst genau durch die Spur der optischen Achse zu legen und durch Drehen des Analysators dort die Intensitäten zu beiden Seiten der Trennungslinie einander gleich zu machen. Dabei erwies es sich günstig, das dunkle Kreuz der einachsigen Kristalle durch die Trennungslinie unter 45^0, den dunkeln Balken der zweiachsigen Kristalle aber normal zu schneiden. Zu letzterem Zwecke mußten die zweiachsigen Kristallplatten in ihrer Ebene drehbar befestigt sein.

Immerhin bot die Erfüllung der obigen Forderung bezüglich der Grenzlinie des Halbschattenapparates in praxi erhebliche Schwierigkeiten, und zwar besonders bei Kristallen von starker Doppelbrechung, wo die Ringsysteme eng gedrängt erschienen; der Hauptbetrag der Unsicherheit der Endresultate entfällt auf diesen Umstand. Dabei war bei der Beobachtung der natürlichen Drehung der naheliegende Ausweg, zum Zweck der Vergrößerung der Ringsysteme die Dicke der Kristallplatten zu reduzieren, nur in geringem Umfange anwendbar, weil derselbe eben auch die Drehung herabdrückte. Unbedenklich war er bei der Bestimmung der magnetischen Drehung, weil man hier entsprechend der geringeren Dicke die Magnetpole einander mehr nähern und somit die Feldstärke steigern konnte. Hier ist er denn auch bei Rohrzucker und besonders bei Rechtsweinsteinsäure mit Vorteil zur Anwendung gekommen.

Im Interesse der Schärfe der Einstellung auf gleiche Dunkelheit muß die Trennungslinie des Halbschattenapparates möglichst fein und scharf fokussierbar sein. Nach verschiedenen Versuchen entschieden wir uns schließlich für die denkbar einfachste Anordnung: eine 0,25 mm dicke Quarzlamelle, deren Kante die Grenzlinie lieferte. Der Winkel zwischen den beiden Polarisationsebenen des Halbschattenapparates betrug sonach im Gelben etwa 5^0. Prinzipiell sind ja Halbschattenapparate mit kleineren Winkeln empfindlicher und bei homogenen Gesichtsfeldern jedenfalls vorzuziehen. Im vorliegenden Falle lagen indessen die Verhältnisse dadurch komplizierter, daß der Beobachtung nur die von den hellen Ringen umgebenen dunkeln Balken unterworfen werden konnten, und an diesen die Beobachtungen recht schwierig waren.

Je nach der Ausdehnung des Ringsystemes, wie auch der benutzten Farbe war die erreichbare Einstellungsgenauigkeit außerordentlich verschieden. Während die Nullstellung des Analysators (ohne Kristallplatte) sich für mittlere Farben bei wiederholten Einstellungen nur um einige Minuten verschieden ergab, und sich nahe die gleiche Genauigkeit auch bei der Bestimmung der natürlichen und der magnetischen Drehung in dem regulären Natriumchlorat erzielen ließ, erreichten die Abweichungen zwischen den Messungen der (allerdings sehr großen) natürlichen Drehung bei Weinsteinsäure (die eine starke Doppelbrechung besitzt und demgemäß sehr enge Ringsysteme liefert, von der also auch eine dünnere Platte zur Beobachtung benutzt wurde) im Violetten nahezu $^1/_2{}^0$.

Im folgenden sind zunächst die von Herrn Honda für natürliche Drehungen erhaltenen Zahlen zusammengestellt: d ist die Dicke des benutzten Kristallpräparates, λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, für welche die Drehung bestimmt ist; ϑ stellt die unmittelbar gemessene Drehung, f den wahrscheinlichen Fehler derselben, Θ die auf die Dicke 1 cm reduzierte dar.

Natriumchlorat (1), $d = 9{,}90$ mm (links drehend).

λ	ϑ	f	Θ
430	$+60^0\ 11'$	2,3′	$+60^0\ 11'$
451	$+54^0\ 9'$	0,9′	$+54^0\ 45'$
486	$+46^0\ 17'$	0,6′	$+46^0\ 44'$
511	$+42^0\ 51'$	0,6′	$+42^0\ 29'$
540	$+37^0\ 37'$	0,7′	$+37^0\ 59'$
577	$+32^0\ 55'$	0,5′	$+33^0\ 13'$
590	$+31^0\ 39'$	0,3′	$+31^0\ 57'$
626	$+27^0\ 48'$	0,2′	$+28^0\ 13'$

Natriumchlorat (2), $d = 16{,}98$ mm (rechtsdrehend).

λ	ϑ	f	Θ
430	$-101^0\ 34'$	5,0′	$-59^0\ 50'$
451	$-92^0\ 26'$	1,0′	$-54^0\ 27'$
486	$-79^0\ 49'$	1,5′	$-47^0\ 2'$
511	$-72^0\ 12'$	0,6′	$-42^0\ 31'$
540	$-64^0\ 41'$	0,6′	$-38^0\ 3'$
577	$-56^0\ 33'$	0,6′	$-33^0\ 13'$
590	$-54^0\ 18'$	0,5′	$-31^0\ 27'$
626	$-48^0\ 2'$	0,6′	$-28^0\ 16'$

Die Differenzen der an beiden Kristallen erhaltenen reduzierten Drehungen übertreffen die wahrscheinlichen Fehler der Beobachtungen erheblich; sie sind wahrscheinlich in der Hauptsache durch Störungen innerhalb der Substanz der benutzten Präparate bedingt. Spurenweise vorhandene Doppelbrechung beeinträchtigt bekanntlich Messungen der Drehung der Polarisationsebene nicht unerheblich.

Die mittleren Werte von Θ aus obigen Zahlen ergeben:

$\lambda =$	430	451	486	511	540
$\Theta =$	$60^0\ 1'$	$54^0\ 36'$	$46^0\ 53'$	$42^0\ 30'$	$38^0\ 1'$

$\lambda =$	577	590	626
$\Theta =$	$33^0\ 13'$	$31^0\ 42'$	$28^0\ 14'$.

Rechtsweinsteinsäure: $d = 0{,}743$ mm.

λ	ϑ	f	Θ
451	$-15^0\ 45'$	9,0′	$-186^0\ 53'$
486	$-13^0\ 30'$	5,4′	$-160^0\ 2'$
540	$-10^0\ 53'$	3,4′	$-129^0\ 11'$
590	$-8^0\ 53'$	3,3′	$-105^0\ 22'$
626	$-8^0\ 9'$	2,6′	$-96^0\ 41'$.

Die Beobachtungen an Weinsteinsäure boten große Schwierigkeiten infolge der starken Doppelbrechung des Materiales. Platten von größerer Dicke, die wegen der erzielten größeren Drehungen an sich günstiger erschienen, erwiesen sich wegen der außerordentlichen Kleinheit der Ringsysteme ungeeignet.

Rohrzucker II A, $d = 9{,}10$ mm.

λ	ϑ	f	Θ
430	$+28^0\ 25'$	$23'$	$+31^0\ 13'$
451	$+24^0\ 15'$	$9'$	$+26^0\ 40'$
486	$+20^0\ 48'$	$5'$	$+22^0\ 53'$
511	$+19^0\ 36'$	$3'$	$+21^0\ 31'$
540	$+17^0\ 21'$	$2'$	$+19^0\ 4'$
577	$+15^0\ 47'$	$3'$	$+17^0\ 22'$
626	$+13^0\ 41'$	$3'$	$+15^0\ 2'$

Rohrzucker II A', $d = 9{,}10$ mm.

λ	ϑ	f	Θ
430	$-102^0\ 53'$	$19'$	$-113^0\ 10'$
451	$-88^0\ 41'$	$8'$	$-97^0\ 33'$
486	$-72^0\ 40'$	$3'$	$-79^0\ 56'$
511	$-64^0\ 49'$	$3'$	$-71^0\ 12'$
540	$-58^0\ 6'$	$2'$	$-63^0\ 55'$
577	$-50^0\ 56'$	$2'$	$-56^0\ 2'$
626	$-43^0\ 29'$	$2'$	$-47^0\ 50'$

Für die Wellenlänge 590 der Na-D-Linien ergibt sich

Natriumchlorat $\Theta = \pm 31^0\ 42'$
Weinsteinsäure $= -105^0\ 22'$
Rohrzucker II $A = +16^0\ 43'$
„ II $A' = -53^0\ 26'$.

3. Beobachtungen über magnetische Drehung.

Bei den Beobachtungen über natürliche Drehung konnten die Kristallpräparate mit den gewöhnlichen (durch Kanadabalsam befestigten) Schutzgläsern benutzt werden. Bei den Messungen der magnetischen Drehung waren diese Gläser entweder zu entfernen oder aber (auf Grund von Beobachtungen der Drehung der betreffenden Glassorte) in ihrer Wirkung in Rechnung zu setzen. Letzteres ist geschehen bei Natriumchlorat (2), das beiderseitig, und bei Apatit, der einseitig mit Glas geschützt war. Bei Dolomit, Apophyllit und bei Rohrzucker waren keine Schutzgläser vorhanden. Von Rohrzucker waren für die schwierigen Beobachtungen der magnetischen Drehung gemäß dem S. 588 Gesagten neue, etwas dünnere, aber sehr große Präparate hergestellt; auf diese Weise war die Planheit in dem zur Messung benutzten Bereich besser gewährleistet, auch war es leichter, merklich homogene Teile zu finden, während die verringerte Dicke durch die bei mehr genäherten Magnetpolen gesteigerte Feldstärke nahezu ausgeglichen werden konnte.

Bei den dickeren Platten (d in der Gegend von 1 cm) wurde die Feldstärke auf zwei Weisen bestimmt; einmal in 10 um 1 mm abstehenden Punkten mit Hilfe einer Wismutspirale, sodann direkt nach dem mittleren Wert durch die magnetische Drehung der Polarisationsebene in einer ca. 10 mm dicken Quarzplatte, die aus zwei gleichen Hälften von entgegengesetzter natürlicher Drehung zusammengesetzt war. Für die magnetische Drehung in Quarz wurden dabei die Borelschen Zahlen benutzt.

Die auf beide Weisen erhaltenen Mittelwerte des Feldes längs des vom Lichtstrahl zurückgelegten Weges wichen kaum um 1 Proz. voneinander ab.

Bei den dünneren Platten wurde zur Feldbestimmung ausschließlich die Wismutspirale benutzt.

Im folgenden sind die von Hn. Honda für die magnetische Drehung erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Die Bezeichnungen sind die früheren, nur bedeutet jetzt Θ die auf die Dicke $d = 1$ cmm und die kommutierte Feldstärke $H = 10000$, also die reelle Feldstärke $H = 20000$ reduzierte Drehung.

Natriumchlorat $d = 9{,}92$ mm, $H = 5530$.

λ	ϑ	f	Θ
451	$178'$	$3{,}2'$	$324'$
486	$145'$	$0{,}5'$	$264'$
511	$130'$	$0{,}2'$	$237''$
540	$116'$	$0{,}2'$	$211'$
577	$97'$	$0{,}2'$	$176'$
626	$85'$	$0{,}2'$	$155'$

Dolomit, $d = 11{,}78$ mm, $H = 5200$.

λ	ϑ	f	Θ
430	$181'$	$5{,}1'$	$263'$
451	$130'$	$1.8'$	$211'$
486	$101'$	$0{,}6'$	$164'$
540	$78'$	$0{,}4'$	$128'$
626	$57'$	$0{,}4'$	$93'$

Apophyllit, $d = 2{,}77$ mm, $H = 12110$.

λ	ϑ	f	Θ
451	$120'$	$1{,}7'$	$359'$
486	$99'$	$0{,}7'$	$296'$
540	$73'$	$0{,}5'$	$218'$
590	$60'$	$0{,}5'$	$179'$
626	$51'$	$0{,}5'$	$153'$

Apatit, $d = 5{,}11$ mm, $H = 5200$.

λ	ϑ	f	Θ
430	$80'$	$2{,}3'$	$317'$
451	$75'$	$1{,}8'$	$280'$
486	$63'$	$0{,}8'$	$234'$
540	$51'$	$0{,}2'$	$191'$
626	$38'$	$0{,}2'$	$137'$

Rohrzucker II A, $d = 3{,}965$ mm, $H = 12060$.

λ	ϑ	f	Θ
451	117′	3,2′	245′
486	99′	2,3′	206′
540	73′	1,3′	153′
626	63′	1,3′	131′

Rohrzucker II A', $d = 3{,}95$ mm, $H = 12060$.

λ	ϑ	f	Θ
451	123′	2,6′	258′
486	105′	1,5′	220′
540	80′	1,5′	168′
626	73′	1,8′	150′

Von besonderem Interesse sind nach dem im Eingang Gesagten die für die Richtungen der Achsen A und A' in Rohrzucker erhaltenen Zahlen. Gewiß können nach dem S. 588 Bemerkten die wahrscheinlichen Fehler noch etwas größer sein, als die Rechnung ergibt und demgemäß unter f beigeschrieben ist; daß aber die beiden ganzen Zahlenreihen Θ, bei denen für jede Wellenlänge unabhängig die Einstellung der Halbschattengrenze vorgenommen worden ist, in ihrer ganzen Ausdehnung gleichsinnig voneinander abweichen, dürfte keinem Zufall beigelegt werden können.

Mir scheint durch diese Messungen das bemerkenswerte Resultat, daß Rohrzucker längs der beiden optischen Achsen verschieden große magnetische Drehungen der Polarisationsebene ergibt, ziemlich sicher gestellt zu sein.

Göttingen, im Juli 1908.

(Eingegangen 4. August 1908.)

Über die Emission polarisierten Lichtes seitens fluoreszierender Gase.

Von R. W. Wood.

Ältere Versuche, in der Emission fluoreszierender Gase polarisiertes Licht zu entdecken, haben negative Ergebnisse gezeitigt. Die Beobachtungen von Schmidt wurden nur mit einem Nicol angestellt, und es gelang ihm nicht, irgendwelchen Unterschied in der Helligkeit der Fluoreszenz bei Drehung des Prismas zu entdecken.

Ich habe immer das Gefühl gehabt, daß das anscheinende Fehlen der Polarisation schwer mit der Theorie vereinbar sei, nach welcher die Fluoreszenz nur eine Wiederemission seitens solcher Elektronen sein soll, die mit den Wellen des erregenden Lichtes synchron schwingen. In allerjüngster Zeit habe ich das Problem von neuem in Angriff genommen, und bei sorgfältiger Untersuchung der Verhältnisse ist es mir gelungen, bis zu 30 v. H. polarisiertes Licht in der Resonanzstrahlung von Natrium- und Kaliumdampf zu erhalten. Die auf diese Weise erzeugte Polarisation des Lichtes scheint ein vollständig neuer Effekt zu sein, und das Studium dieses Effektes wirft viel neues Licht auf den Mechanismus der Strahlung.

Die Erscheinung wurde zuerst am Kaliumdampf mit Hilfe einer Savartschen Platte entdeckt; diese vermochte noch 2 v. H. Polarisation anzuzeigen. Unmittelbar danach fand ich die Erscheinung dann in der Fluoreszenz von Natrium und von Jod, und es ist zu vermuten, daß sie an anderen Dämpfen ebensogut zu finden sein wird.

Der bei dieser Untersuchung verwendete Apparat bestand aus einem Stahlrohr mit einem in der Mitte angeschweißten seitlichen Arm zur Beobachtung des Fluoreszenzlichtes unter einem Winkel von 90^0 mit dem erregenden Strahl. Dieses Rohr wurde bei den früheren Arbeiten über Fluoreszenz benutzt, ehe das Auskunftsmittel der Beobachtung „*end-on*“ angenommen worden war. Das Metall war in einer kleinen Retorte enthalten, die gleichfalls, und zwar unmittelbar unterhalb des seitlichen Beobachtungsrohres an das große Rohr angeschweißt war (s. Fig. 1). Das Licht des Bogens wurde durch eine große Linse im Mittelpunkte des großen Rohres, unmittelbar vor dem seitlichen Ansatzrohr vereinigt. Wegen der Empfindlichkeit der Savartschen Platte mußte unbedingt jede sonstige mögliche Polarisationsursache — wie Nebel oder dergleichen im Rohre, vermieden werden. Auspumpen mit der Gaedeschen Quecksilberluftpumpe bei Erhitzung der Röhre war für eine vollständige Beseitigung aller Spuren von Nebel hinreichend.

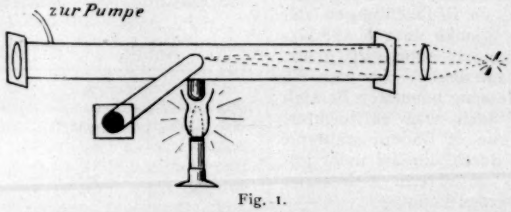


Fig. 1.

Das vollständige Fehlen jeglichen Nebels läßt sich nachweisen, wenn man den Dampf mit einem kräftigen Lichtstrahlenbündel beleuchtet, welches das Spektralgebiet zwischen den Wellenlängen 5400 und 5700 Å.-E. umfaßt, und das man mittels prismatischer Zerlegung erhält. Ein solches Lichtbündel ist außerstande, die geringste Fluoreszenz zu erregen, und wenn kein Nebel vorhanden ist, so ist der Lichtkegel bei Betrachtung durch das seitliche Ansatzrohr vollkommen unsichtbar. Die Savartschen Streifen waren sehr scharf, und der Betrag der Polarisation wurde durch Kompensation mit einem Paar Glasplatten bestimmt, die um eine mit Teilkreis versehene senkrechte Achse gedreht werden konnten. Diese Methode liefert bei weitem die genauesten Ergebnisse, wenn es sich um geringe Polarisationsbeträge handelt. Die Methode von Cornu, die auf der ungleichen Helligkeit zweier Bilder bei Betrachtung durch ein Rochonsches oder ein anderes Doppelbildprisma beruht, kann keine Anwendung finden, wenn weniger als 20 v. H. polarisiertes Licht vorhanden ist, denn bei geringeren Polarisationsbeträgen ist es schwer oder unmöglich, irgendwelchen Unterschied in der Helligkeit der beiden Bilder wahrzunehmen. Das trifft auf alle Fälle für das grüne Fluoreszenzlicht des Natriumdampfes zu.

Die ersten Messungen wurden bei polarisiertem Erregungslicht angestellt (elektrischer Vektor vertikal). Es ergab sich, daß die Polarisation am stärksten war, wenn die Temperatur des Rohres verhältnismäßig niedrig war, wenn also die Fluoreszenz eben aufzutreten begann. Bei höherer Temperatur, also sehr heller Fluoreszenz, wurde die Kompensation mit einer einzigen Platte bei einem Winkel von 59^0, mit zwei Platten bei einem Winkel von 47^0 erreicht. Nimmt man den Brechungsindex des Glases zu 1,52 an, und benutzt man die Formel[1]), welche das Verhältnis der Amplituden der Schwingungskomponenten in der Einfallsebene und senkrecht zu dieser ausdrückt, nämlich:

$$\frac{D_s}{D_p} = \frac{E_s}{E_p} \cos^2(\Phi - X),$$

so findet man für die Polarisation den Wert 20 v. H.

Bei der niedrigsten Temperatur, die noch mit einer einigermaßen hellen Fluoreszenz vereinbar war, wurde die Kompensation mit zwei Platten bei einem Winkel von 52^0 erreicht. Das ergibt 30 v. H. polarisiertes Licht. Die Intensitätsänderung des Fluoreszenzfleckes war in diesem Falle bei Betrachtung durch ein langsam gedrehtes Nicol leicht zu beobachten; es wurde auch eine besondere Messung nach der Methode von Cornu gemacht; diese ergab 28 v. H. polarisiertes Licht.

War das erregende Strahlenbündel in der Weise polarisiert, daß sein elektrischer Vektor horizontal verlief, so war keine Spur von den Savartschen Streifen zu entdecken; das war zu erwarten, da unter diesen Verhältnissen alles zur Gesichtslinie symmetrisch war.

Wenn das erregende Licht zunächst unpolarisiert war, so erwies sich das Fluoreszenzlicht als polarisiert, jedoch nicht in demselben Maße. Die Polarisation hatte in jedem Falle den halben Wert wie zuvor; das war gleichfalls zu erwarten.

Es ergab sich sogleich die Frage, warum wir hier nur eine teilweise Polarisation des Fluoreszenzlichtes haben, wenn wir von eben polarisiertem Licht ausgehen? Wie ich bereits nachgewiesen habe[1]), wird der Dampf bei Erregung mit monochromatischem Licht veranlaßt, eben diese Wellenlänge sowie eine große Anzahl anderer Wellenlängen zu emittieren; das Spektrum zeigt dann in den meisten Fällen eine Anzahl sehr scharfer und in nahezu gleichen Zwischenräumen über das Normalspektrum verteilter Linien. Ich verfiel alsbald darauf, zu sehen, ob die Polarisation auf die Linie beschränkt war, die der erregenden Linie entspricht. Es schien nämlich nicht unmöglich, daß vielleicht das mit dem erregenden Lichte synchron schwingende Elektron vollkommen eben polarisiertes Licht emittieren könnte, während die übrigen gestörten Elektronen unpolarisiertes Licht aussenden könnten. Ich erregte also den Dampf mit dem Licht des Kadmiumbogens und untersuchte das Spektrum mit einem kleinen mit einem Nicolschen Prisma versehenen Spektroskop. Ich fand jedoch, daß die Polarisation in allen Teilen des Spektrums gerade so stark war wie in den Linien, die ihrer Lage nach mit den erregenden Linien zusammenfallen. Zur Kontrolle dieser Beobachtung stellte ich dann folgenden Versuch an: Ich ließ das Licht des Bogens durch ein Filter gehen, das alles Licht oberhalb der Wellenlänge 5000 Å.-E. beseitigte, also nur ein tiefblaues Licht hindurchließ. Vor das Savartsche Polariskop setzte ich ein dichtes Filter von Aurantia, das alles Licht unterhalb 5000 Å.-E. abschnitt. Dieses Filter beseitigte alle die Wellenlängen aus dem Fluoreszenzspektrum, die im erregenden Licht zu finden waren, ließ jedoch das obere Ende des Fluoreszenzspektrums hindurch. Das Licht zeigte sich stark polarisiert, und die Streifen erschienen genau so scharf wie bei Abwesenheit der Filter. Es ist zu bemerken, daß dieser Versuch alle möglichen Fehlerquellen, wie Polarisation infolge

1) Drude, Optik, 2. Aufl., S. 265.

1) Phil. Mag., Mai 1908; diese Zeitschr. **9**, 450, 1908.

von Nebel oder von Reflektion an der Rückwand des Rohres vollkommen ausschließt.

Die D-Linien erscheinen in dem mit weißem Licht erregten Fluoreszenzspektrum, und die spektroskopische Beobachtung zeigte, daß sie ungefähr in demselben Maße polarisiert waren wie der übrige Teil des Spektrums. Wie ich gezeigt habe, kann man das Auftreten der D-Linien auch bei Erregung mit blauem Licht veranlassen; sie sind in diesem Falle aber zu schwach, um eine Untersuchung ihrer Polarisation zu ermöglichen.

Die vorstehenden Versuche beweisen, daß wir die Ursache der teilweisen Polarisation anderswo suchen müssen. Die Abnahme der Polarisation mit steigender Temperatur brachte mich auf den Gedanken, daß die gesteigerte Dichte des Dampfes etwas mit der Erscheinung zu tun haben könnte, mit anderen Worten, daß der der Polarisation entgegenwirkende Faktor in den Molekülzusammenstößen zu suchen sein könnte. Um diese Annahme zu prüfen, führte ich in das Rohr eine kleine Menge Stickstoff ein, die hinreichte, um den Druck auf 12 mm zu erhöhen. Die Anzahl der Zusammenstöße muß dann ungeheuer viel größer sein als im Natriumdampf im Vakuum, denn im letztgenannten Falle ist der tatsächliche Druck des Metalldampfes vermutlich niemals höher als ein bis zwei Millimeter, wenn er überhaupt so groß ist. Ich bin in der Tat jetzt sicher, daß der Partialdruck des Natriumdampfes niemals größer sein kann als der Druck der Gasreste im Rohre. Bei meinen früheren Arbeiten habe ich die Dichtigkeit des Dampfes überschätzt und gemeint, er müsse eine Viskosität besitzen, ich bin aber jetzt überzeugt, daß dies nicht der Fall ist.

Die Polarisation schien durch die Gegenwart des Stickstoffs nicht herabgemindert zu sein; es war daher wahrscheinlich, daß die Molekularzusammenstöße nicht das depolarisierende Agens waren. Als einzig noch übrigbleibender Faktor kommt anscheinend die Temperatur in Frage, und ich bin geneigt, die Depolarisation der Rotation des Moleküls beim Durchlaufen seiner mittleren freien Weglänge zuzuschreiben. Die Rotationsgeschwindigkeit wird mit der Temperatur zunehmen, denn die Energie eines Gases ist zum Teil Translationsenergie und zum andern Teile Rotationsenergie, und zwar ist das Verhältnis zwischen beiden konstant. (Natrium wird indessen als einatomig angesehen, und da mag vielleicht diese Beziehung nicht gelten.)

Das Vorhandensein eines depolarisierenden Agens ist nach der elementarsten Theorie wahrscheinlich. Nehmen wir an, die Elektronen könnten sich unter dem Einfluß der elektrischen Kräfte in den Lichtwellen nach jeder Richtung hin frei bewegen, so müßte wahrscheinlich bei Verwendung eines polarisierten Bündels erregenden Lichtes eben polarisiertes Licht von dem Dampfe in den Richtungen emittiert werden, die mit dem erregenden Strahlenbündel einen Winkel von 90^0 bilden. Wäre das erregende Licht zunächst eben polarisiert, so würde keine Fluoreszenzemission unter einem Winkel von 90^0 in Richtungen parallel zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes erfolgen. Mit anderen Worten, der Dampf würde sich ganz so verhalten wie ein aus sehr feinen Teilchen bestehender Nebel, obschon die in den beiden Fällen mitspielenden physikalischen Vorgänge ganz verschieden sein würden.

Wir wollen nun annehmen, daß das Elektron imstande sei, sich längs einer geraden Linie zu bewegen; deren Lage in dem Molekül festgelegt ist. Es ist nun zwar ganz unwahrscheinlich, daß diese Bedingung tatsächlich gilt, doch wird diese Auffassung uns in den Stand setzen, zu sehen, wie die Einführung einer erzwungenen Bewegung die Menge des von dem Dampfe emittierten polarisierten Lichtes herabmindert. Wir können uns als rohes Modell unseres Moleküls eine Hohlkugel denken, durch deren Mittelpunkt ein Draht geht, längs dessen eine Perle gleiten kann. Wir nehmen an, daß die polarisierten erregenden Wellen längs der x-Achse zum Anfangspunkt hin wandern (Fig. 2), und

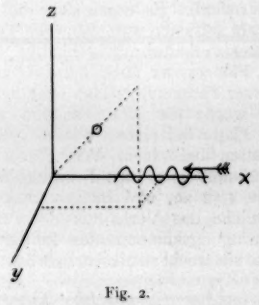


Fig. 2.

daß die Schwingungsrichtung parallel zur z-Achse ist. Es ist klar, daß die Perle mit der größten Amplitude dann schwingen wird, wenn die Achse des Drahtes auch parallel der z-Achse ist. Wenn der Draht in der x-y-Ebene liegt, wird keine Schwingung erfolgen. In anderen Stellungen werden Schwingungen von größerer oder kleinerer Amplitude vorhanden sein, je nach der Komponente der Kraft in dem Licht, die längs des Drahtes gerichtet ist. Wir können das fluoreszierende Gas durch eine ungeheure Anzahl solcher Schwingungskörper darstellen, deren Drähte nach allen möglichen

Richtungen zeigen. Die Schwingungen der Perlen längs des Drahtes können in je zwei Komponenten zerlegt werden, deren eine parallel zur x-Achse, deren andere parallel zur z-Achse ist, und die Integrale der Wirkungen dieser Komponenten, oder vielmehr ihrer Quadrate, werden uns das Maß für die Intensität der emittierten parallel zur x- und zur z-Achse schwingenden Strahlung geben. Diese Integrale stehen zueinander im Verhältnis 6:2; das bedeutet, da die Gesamtintensität 8 und ihre Differenz 4 ist, daß wir eine Polarisation von 50 v. H. mit einer Schwingungsrichtung parallel zur z-Achse zu erwarten haben. Experimentell finden wir nur 30 v. H.

Da der Betrag der Polarisation mit gesteigerter Temperatur des Rohres zu sinken scheint, so ist es möglich, daß der Prozentsatz bei einer tieferen Temperatur, als man sie gut anwenden kann, vielleicht höher ist. Was die möglichen depolarisierenden Agenzien anlangt, so würde die Rotation des Moleküls zweifellos in diesem Sinne wirken, wenn die Elektronen nach dem Aufhören des einfallenden Lichtes weiter Licht emittierten, oder — an unserem gedachten Modell geschildert — wenn die Perle an dem Drahte weiterschwingen würde, nachdem sich der Draht in die z-y-Ebene gedreht hat. Es ist indessen zu erinnern, daß Natrium als einatomig betrachtet wird, und es entsteht die Frage, ob wir viel von der Energie des Gases auf Drehung des Moleküls zurückführen können. Ein weiterer möglicher Depolarisationsfaktor ist das, was man als sekundäre Fluoreszenz bezeichnen kann, oder als solche Fluoreszenz, die nicht durch den primären Strahl, sondern durch die Resonanzstrahlung des Gases erregt wird. Lord Rayleigh hat die Möglichkeit einer analogen Wirkung bei seiner Behandlung der Theorie der Himmelsfarbe und seiner Polarisation ins Auge gefaßt. Das Fluoreszenzlicht ist natürlich im Vergleich zu dem erregenden Licht ziemlich schwach, aber es ist zu bedenken, daß seine Frequenzen genau stimmen, und daß die Strahlung von einem Molekül zweifellos imstande sein würde, Schwingungen in einem benachbarten zu erregen.

Die Entdeckung der Polarisation des Lichtes durch fluoreszierende Gase wird uns vielleicht eine befriedigende Theorie der Sonnenkorona bringen.

Die radiale Polarisation der Korona beläuft sich bis auf etwa 11 v. H.; ihr Spektrum ist kontinuierlich, obschon einige Beobachter schwache Andeutungen der Fraunhoferschen Linien gefunden haben, und sie scheint kalt zu sein, das heißt, man hat mit dem Bolometer keine Ausschläge erhalten. Die Polarisation wird gewöhnlich auf eine Zerstreuung durch kleine Teilchen zurückgeführt, das kontinuierliche Spektrum auf eine Emission seitens größerer (weißglühender) Teilchen, während das anscheinende Fehlen strahlender Wärme nicht wohl mit der Anwesenheit weißglühender Teilchen vereinbar ist. Betrachten wir die Korona als eine Wolke gemischter Metalldämpfe, die unter dem Einfluß der gewaltigen, von der Sonne kommenden Strahlung fluoreszieren, so scheint weniger Widerspruch vorhanden zu sein. Die Polarisation entspricht etwa dem, was zu erwarten wäre; ein kontinuierliches Spektrum würde, wenigstens bei aller Auflösungskraft, die wir zur Anwendung bringen können, fast sicher sein, und es besteht keine innere Schwierigkeit für die Erklärung des Fehlens strahlender Wärme. Das Vorhandensein schwacher Spuren der Fraunhoferschen Linien ließe sich auf Licht vom Himmel zurückführen, welches reichlich von Licht aus einer exponierten Stelle der Sonne herrührt. Die sogenannte Koroniumlinie und andere der Korona eigentümliche helle Linien können einfach Fluoreszenzlinien bekannter Elemente sein. Wie ich bereits nachgewiesen habe, stehen die Fluoreszenzlinien des Natriums in keiner Beziehung zu irgendwelchen auf andere Weise erregten Linien. Ich halte es sogar für möglich, daß die Fraunhoferschen Linien viel eher durch die Absorption dieser vorgelagerten Dampfwolke erzeugt werden als durch eine verhältnismäßig dünne Schicht, wie man gewöhnlich annimmt. Das sind natürlich Fragen, die in sachverständigerer Weise von solchen Forschern erörtert werden können, die sich mit der Physik der Sonne beschäftigen; ich will hier nur die Aufmerksamkeit auf einen neuen Faktor hinlenken, den man vielleicht mit Vorteil einführen könnte.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 26. Mai 1908).

Untersuchungen am fluoreszierenden Natriumdampfe.

Von Hans Zickendraht.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) habe ich einige Resultate und Beobachtungen veröffentlicht, welche vielleicht bei einer Theorie der Natriumfluoreszenz und -resonanz von einigem Nutzen sein können. Wie ich am angeführten Orte bereits erwähnte, ist ja zur Beurteilung der optischen Eigenschaften eines Mediums die Kenntnis seines elektrischen Verhaltens Notwendigkeit geworden. Der Zweck vorliegender Abhandlung wird sein, die angewendeten Methoden des nähern zu beschreiben und die gewonnenen Resultate, soweit es bis jetzt möglich, zu diskutieren.

1) Verhandlungen der Basler Naturf. Gesellschaft 1908, S. 224.

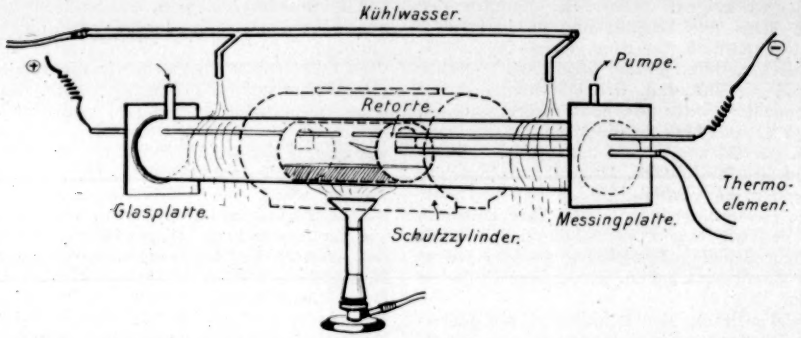


Fig. 1.

1. Die Apparate.

Zur Erzeugung des Natriumdampfes verwendete ich die Woodsche Disposition.[1]) In einem Rohre aus Stahl von 1 m Länge und 8 cm innerem Durchmesser[2]) befand sich eine „Retorte" aus einem 10 cm langen Stück Stahlrohr, welches beidseitig durch zwei mit □-förmigen Fenstern versehene Eisenscheiben verschlossen war. Beigefügte Fig. 1 zeigt die Anordnung. Das Stahlrohr war an beiden Enden durch Platten verschlossen. Im Gegensatz zu Wood habe ich diese Platten, da ich sie häufig entfernen und wieder anfügen mußte, nicht angekittet, sondern ich ließ sie einfach unter Zwischenschaltung eines Gummiringes (wie er zu Verschlüssen von Sterilisierungsgefäßen dient) durch den äußeren Luftdruck anpressen. Durch die Platten hindurch waren die beiden Elektroden, sowie ein Platin-Platinrhodiumelement in das Rohr eingeführt. — Die eine der Endplatten bestand aus 5 mm starkem Messingblech, in welches zwei messingene Einführungsrohre gelötet waren. In das obere war die Kathode, ein am Ende kugelförmig abgerundeter 5,7 mm starker Eisendraht eingekittet; das untere Messingrohr hielt das gläserne Schutzrohr des Thermoelementes in seiner Lage. Die andere Endplatte, ein quadratisches Stück Spiegelglas von 7 mm Dicke, war im oberen Drittel durchbohrt. In die Bohrung war ein Glasrohr eingekittet, welches der zweiten Elektrode (der Anode, ebenfalls 5,7 mm Eisendraht) als Führung diente. Um den Elektrodenabstand meßbar variieren zu können, war die Anode dem Rohre koaxial verschiebbar eingerichtet, ein Stück Druckschlauch über Rohr und Elektrode geschoben, sicherte bei aller Beweglichkeit die gute Dichtung (vgl. Fig. 2). Die Heizung geschah mittels eines großen Teclubrenners in der Rohrmitte, also unter der Retorte. Zur gleichmäßigen Verteilung der Temperatur umgab ich das mittlere Rohrstück mit einem koaxialen Zylinder aus Eisenblech, welcher auf 4 Stützen dem Rohre auflag. (Durchmesser 16,5 cm, Länge 30 cm, in Fig. 1 gestrichelt gezeichnet.) Im oberen Teile des unten nicht geschlossenen Zylinders war eine spaltförmige Öffnung zum Abzug der Heizgase angebracht. Bei den Versuchen mit konstanter sowie mit langsam steigender Temperatur hat dieser Schutzzylinder gute Dienste geleistet, besonders auch, indem er kalte Luftströme von der Rohrmitte fernhielt. Zur Kühlung der Rohrenden ließ ich während der Versuche fortwährend kaltes Wasser auf zwei Streifen Leinwand fließen, welche auf das Rohr gelegt worden waren. Durch die starke Verdunstung auf der relativ großen Fläche blieben die Endplatten vollkommen auf Zimmertemperatur, auch wenn die Rohrmitte bis nahe zur Rotglut erhitzt worden war. Zwei Zuleitungsröhrchen waren in das Stahlrohr eingelötet. Das eine diente unter Zwischenschaltung eines Hahnes mit Quecksilberdichtung und eines Manometers der Zuleitung zur Pumpe; in

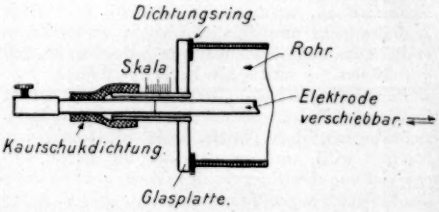


Fig. 2.

1) Diese Zeitschr. **6**, 903, 1905.

2) Das Rohr wurde mir in liebenswürdiger Weise von der Direktion der Mannesmannwerke Düsseldorf zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

das andere war ein durch zwei Hähne verschließbares Rohr eingekittet, durch welches ich nach Belieben Luft oder andere Gase, wie z. B. Stickstoff oder Kohlensäure einleiten konnte. Die Evakuation bewerkstelligte die vorzügliche Gaedepumpe, welche für Arbeiten mit so großem Volumen wie dasjenige des Rohres (beiläufig etwa 5 l) von großem Werte ist.

2. Thermische Untersuchungen.

In einer schönen Untersuchung hat Jewett[1]) die Dampfdichte des Natriums bei verschiedenen Temperaturen studiert und gezeigt, daß die Dichte unter 360° außerordentlich klein sei, später aber rasch zunehme. Es lag nun die Frage vor, ob ein Eintreten der Fluoreszenz bei einer bestimmten Dichte des Dampfes beziehungsweise Temperatur desselben stattfinde und in welcher Beziehung dieser Punkt zum einhüllenden Gase stehe. Wood[2]) hatte schon auf das Ausbleiben des Fluoreszenzspektrums in bestimmten Gasen aufmerksam gemacht und damit die Frage nach dem Zusammenhange zwischen Metalldampf und dem Gase aufgeworfen, in welches der Dampf eingebettet wird. Temperaturmessungen im Dampfe hat ebenfalls Wood in der Arbeit über die Dispersion des Natriumdampfes[3]) ausgeführt. Er verwendete ein Eisen-Konstantanelement, das sich ohne Schutzhülle an einer bestimmten Stelle im Dampfe befand. Bei meinen Messungen bediente ich mich eines Platin-Platinrhodiumelementes (Drahtdicke 0,35 mm), dessen Lötstelle durch eine dünnwandige Glashülle vor der korrodierenden Einwirkung des Natriumdampfes geschützt war. Die Schutzhülle hat sich als dringend notwendig erwiesen, nachdem es sich herausgestellt hatte, daß eine Platinsonde, die sich einige Zeit unbedeckt im Dampfe befunden hatte, stark angegriffen worden war; die Silberlötstelle eines anfänglich verwendeten ungeschützten Eisen-Konstantanelementes sprang bald infolge Korrosion auf.

Es ist leicht einzusehen, welchen Fehlerquellen nun die Temperaturmessung eines Dampfes von so geringer Dichte, wie es beim Natrium der Fall, unterworfen ist. Zunächst wird im Platin sowie in der Glashülle, deren Beschlag von kondensiertem Natrium sich nicht vermeiden läßt, eine Ableitung der Wärme stattfinden. Bei größerer Dichte des Gemisches aus Dampf und Gashülle wird dieser Verlust wohl ausgeglichen, indem genügend Wärme zugeführt werden kann; mit abnehmendem Drucke jedoch bleibt das Thermoelement in seinen Angaben zurück. Diese einfache Überlegung bestätigte sich nun vollkommen für das Rohr, welches nur mit Luft unter verschiedenen Drucken angefüllt war. Hier ein Beispiel:

Tabelle I.

Luft.

Zeit	Druck	am Th.-E. gemessen Temperatur	Differenz
0	< 0,1 mm	255°	
22 min	14 mm	266° >	11°
45 min	< 0,1 mm	254° >	12°
70 min	18 mm	265° >	11°
93 min	< 0,1 mm	254°	

Mit Beginn der Evakuation fällt also die Angabe des Thermoelementes in etwa 20 Min. um 11° bei einer Druckdifferenz von 14—18 mm *Hg*. (Höhere Druckdifferenzen ergaben keine merklich größeren Unterschiede mehr.)

Anders gestalteten sich jedoch die Verhältnisse, wenn sich Natriumdampf im Rohre befand. Hier stieg die am Thermoelement gemessene Temperatur beim Beginne der Evakuation zunächst an, um erst nach längerer Zeit einen Minimalwert zu erreichen. Beispiel:

Tabelle II.

Natriumdampf und Luft.

Druck	Temperatur am Th.-E. gemessen	Differenz	
2,2 mm	402°		
< 0,1 mm	408°	> 6° Anstieg	> 12°
< 0,1 mm	390°	> 18° Fallen	
2,2 mm	403°	> 13°	

Zuweilen kam es vor, daß dem Temperaturanstiege bei Beginn der Evakuation kein Abfall mehr folgte, es blieb die Temperatur dauernd auf höheren Werten, um erst bei Lufteinlaß, also Steigen des Druckes wieder auf den vorherigen Wert zu sinken.

Die Einstellungen auf konstante Temperaturen erforderten immer relativ lange Zeit, eine vorübergehende hohe Evakuation genügte also nicht zum Nachweise der obengenannten Schwankungen. Dieser Umstand ist von Wichtigkeit bei der Beurteilung derjenigen Temperatur, bei welcher die Fluoreszenz des Dampfes eintritt.

3. Eintritt und Verschwinden der Fluoreszenz.

Wie ich schon in der vorläufigen Mitteilung angab, glaube ich den Eintritt resp. das Verschwinden der Fluoreszenz thermisch und elektrisch definieren zu können. Zunächst habe ich versucht, die Temperaturgegend zu ermitteln, in welcher das Auftreten der grünen Fluoreszenz des Natriumdampfes lag. Zu diesem Zwecke wurde mittels einer Bogenlampe im

1) Phil. Mag. **4**, 546, 1902.
2) Diese Zeitschr. **7**, 873, 1906.
3) ibid. **5**, 751, 1904.

Fokus einer Linse ein heller Lichtfleck im Innern der „Retorte" erzeugt und im Momente des Auftretens der grünen Fluoreszenz die Temperatur abgelesen. Zunächst zeigte sich nun eine eigentümliche Abhängigkeit der Eintrittstemperatur vom Drucke des einhüllenden Gases. War der Druck längere Zeit sehr niedrig (unter 0,1 mm) gehalten, so schien die Fluoreszenz viel später, also erst bei höherer Temperatur, einzutreten, als wenn ein größerer Druck im Rohre herrschte. Die abgelesenen Temperaturen waren etwas schwankend, wohl auch aus dem Grunde, weil eine Erscheinung, wie der Moment des Auftretens oder Verschwindens eines Fluoreszenzfleckes, noch von vielen Nebenumständen (Helligkeit des erregenden Lichtes, Empfindlichkeit des beobachtenden Auges usw.) abhängt.

Der scheinbare Einfluß des Druckes auf die Eintrittstemperatur der Fluoreszenz findet jedoch seine Erklärung in der oben angeführten Beobachtung, daß das Thermoelement in hohem Vakuum zu tief zeigt; durch diesen Umstand wird eben bei hohem Vakuum die Eintrittstemperatur der Fluoreszenz scheinbar erhöht. Im folgenden sind einige Temperaturen zusammengestellt, bei welchen der Eintritt resp. das Verschwinden der grünen Fluoreszenz beobachtet wurde.

Tabelle III.

Druck	Temperatur
< 0,1 bis 0,1 mm	305° (Mittel aus 13 Beobacht.)
unter 1 mm	300° „ „ 10 „
4 mm	297°
6,5 mm	287°
6,7 mm	289°
7 mm	296°

Wenn nun auch andere Fälle eintraten, wie z. B. die folgenden:

Tabelle IV.

Druck	Temperatur
0,4 mm	312°
0,1 mm	286° (Mittel aus 4 Beobacht.),

so werden die Abweichungen ihre Erklärung in den in der Tabelle IV zusammengestellten Versuchen finden, wo anstatt der vorauszusehenden zu tiefen Angaben des Thermoelementes eine zu hohe erfolgte. Den Grund dieser Erscheinung vermag ich bis jetzt nicht anzugeben.

Wenn man nun die angedeuteten Fehlerquellen (die Wood in seiner Arbeit mit dem Thermoelement übrigens nicht erwähnt) für die gesamten Diskrepanzen der einzelnen Beobachtungen verantwortlich macht, so ergibt sich für den Eintritt bzw. das Verschwinden der Fluoreszenz eine Temperatur von etwa 280° bis 290°.

Ein Umstand möge hier noch erwähnt werden: Es zeigte sich nämlich, daß bei hohem Drucke (etwa 10 bis 20 mm) der Eintrittsmoment der Fluoreszenz viel deutlicher ausgeprägt erschien wie bei geringem Drucke (unter 0,1 mm), wo nur ganz allmählich ein schwach grünlicher Fluoreszenzfleck auftrat, der Eintrittsmoment also schwierig zu definieren war.

Der Begriff eines Eintrittsmomentes der betrachteten Erscheinung gewinnt an Deutlichkeit durch das Studium des Stromdurchganges durch den Dampf. Ich ging dabei von folgender Überlegung aus: Welches auch das Bild sei, das wir uns von der Emission eines Bandenspektrums machen, ein Umstand wird immer maßgebend sein, nämlich der, daß die Elektronenkonfiguration, die uns das Molekül bzw. Atom darstellt, im emittierenden Zustande (hier durch auffallendes Licht erregt) sich anders verhalten wird wie im nicht erregten. Auf irgendeine Weise muß sich also der Moment des Eintretens der Fluoreszenz, wenn ein solcher existiert, elektrisch zu erkennen geben. Zunächst habe ich versucht, durch Bestimmung der Anfangsspannung einer Entladung durch den Dampf den fraglichen Punkt zu charakterisieren. Die Anfangsspannung[1]) oder die Potentialdifferenz der Elektroden, bei welcher die Entladung einsetzte, wurde in folgender Weise gemessen: Es war eine Einrichtung getroffen worden, mittels derer die Spannung an den beiden in der Retorte einander in meßbarer Entfernung gegenüberstehenden Elektroden in dem Intervalle 200 bis 400 Volt stetig variiert werden konnte. Ein aus Lampen- und Schieberwiderständen zusammengesetzter Gefälldraht lag an 440 Volt Spannung des städtischen Netzes. Wurde nun durch Ausschalten von Widerstand die Spannungsdifferenz der Elektroden langsam gesteigert, so trat ein Moment ein, wo die erreichte Spannung eben genügte, um eine Entladung herbeizuführen. Bei konstantem Drucke und konstantem Elektrodenabstand gewann ich so bei langsam steigender Temperatur folgende Kurven:

Alle drei Kurven, drei verschiedenen Elektrodenabständen entsprechend, weisen zwei Minima auf: ein erstes bei etwa 240° und ein zweites bei 280°. Für das erste Minimum habe ich keine optische Deutung gefunden, das zweite jedoch halte ich für den Eintrittsmoment der Fluoreszenz, denn in seiner unmittelbaren Nachbarschaft liegen die Punkte, bei denen ein grüner Fluoreszenzfleck im Dampfe sichtbar wurde. In Fig. 4 tritt dieser Moment noch deutlicher zutage.

Entsprechend dem immer rascher ansteigenden Verlauf der Spannungskurve oberhalb der

1) Vgl. Stark, Elektrizität in Gasen, 1902, S. 220.

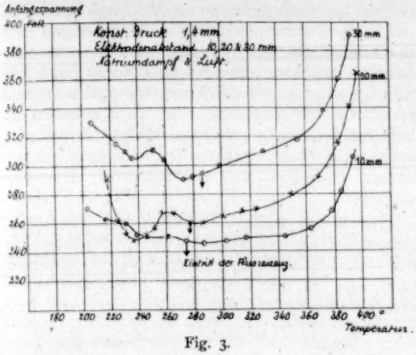


Fig. 3.

Temperatur 280° bemerken wir, daß mit wachsendem Elektrodenabstand oberhalb 280° die Spannung nach einer stetig gekrümmten Kurve zunimmt, unterhalb 280° jedoch verwickeltere Verhältnisse eintreten.

Es war nun von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob, wenn ein bestimmtes Gas die Fluoreszenz verhinderte, die Kurve für die Anfangsspannung ebenfalls ein Minimum besäße und, wenn ein solches vorhanden, bei welcher Temperatur dasselbe eintreten werde.

Mit drei Gasen: Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff habe ich Versuche angestellt, es ist mir jedoch bei keinem derselben gelungen, für längere Zeit die Fluoreszenz zum Verschwinden zu bringen. Wood vermochte, wie schon angeführt, in Wasserstoff von Atmosphärendruck ein Auftreten der Fluoreszenz dauernd zu verhindern. Leider gibt er über die Herkunft bzw. Reinheit seines Wasserstoffes keinen Aufschluß. Bei den großen Volumen (Natriumrohr + Gaedepumpe) war ich natürlich genötigt, große Mengen von Gas zum wiederholten Spülen der Räume zu verwenden; ich bediente mich daher der im Handel erhältlichen Flaschen mit komprimierten Gasen. Natürlich sind diese Gase nicht rein, enthalten meistens noch kleinere Mengen von Luft, deren Sauerstoff ich jedoch durch vorgelegte Waschflaschen mit Absorptionsmitteln und dann durch das flüssige Natrium selbst wegzuschaffen hoffte.

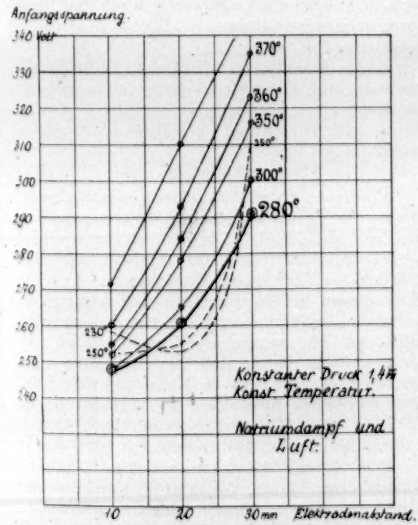


Fig. 4.

a) Wasserstoff. Wenn, wie wir sehen werden, bei den anderen Gasen ein zeitweiliges Verschwinden der Fluoreszenz, besonders während des Einleitens frischen Gases, möglich war, so ist mir dies bei Wasserstoff nicht gelungen. Vielmehr war der Vorgang im allgemeinen der folgende: Druck des Wasserstoffs über 250 mm *Hg*, also etwa $^1/_3$ Atmosphäre langsam steigende Temperatur. Bei ungefähr 300° zeigt sich im Lichtfleck in der Retorte eine schwache Nebelbildung. Bei 370° beginnt eine dunkel olivfarbene Fluoreszenz, gleichzeitig nimmt der Druck beträchtlich ab, indem das flüssige Natrium große Mengen von Wasserstoff okkludiert. Bei Temperaturen oberhalb 400° ist eine deutliche dunkel olivgefärbte Fluoreszenz wahrnehmbar. Wird nun evakuiert, so hellt sich bei gleicher Temperatur die Farbe der Fluoreszenz merklich auf, bis bei kleinen Drucken (unter 1 mm) wieder die hellgrüne Fluoreszenz wie in Luft auftritt. Übrigens gibt das Natrium beim Evakuieren das okkludierte Gas in kleinen Blasen wieder ab, ein Vorgang, der die Evakuation stark in die Länge zieht. Wichtig ist nun, daß es nicht gelang, bei der verfügbaren Spannung von 400 Volt einen Strom durch den Dampf zu senden, obgleich versucht worden war, durch Variation von Temperatur, Druck und Elektrodenabstand möglichst günstige Bedingungen für den Stromdurchgang herzustellen.

b) Kohlensäure. Auch hier zeigt sich beim Erhitzen des Dampfes im Gase eine verhältnismäßig rasche Druckabnahme, ich glaube aber nicht, daß im Falle der Kohlensäure eine Absorption des Gases durch das flüssige Natrium stattfindet, sondern vielmehr, daß sich durch direkte Verbindung der Kohlensäure mit dem Natrium oxalsaures Natrium bildet[1]); es überzog sich bei den Versuchen das blanke Metall stets mit flockigen Gebilden oder zum

1) Vgl. z. B. Richter-Anschütz, Org. Chemie Bd. II, 1900, S. 480.

mindesten mit weißlichen Schichten einer Natriumverbindung. Durch fortwährendes Ergänzen der gebundenen Kohlensäure gelang es, unter Konstanthaltung des Druckes den Eintrittsmoment der Fluoreszenz über 280° hinauszuschieben, offenbar dadurch, daß der Dampf durch Bildung von $Na_2C_2O_4$ zerstört wurde. Wurde die Zufuhr der Kohlensäure jedoch unterbrochen, so trat nach einiger Zeit die Fluoreszenz wieder ein.

Was die Werte der Anfangsspannung betrifft, so zeigte sich eine viel geringere Ionisation des Gemisches Dampf—Kohlensäure wie beim Gemische Dampf—Luft. Fig. 5 gibt ein

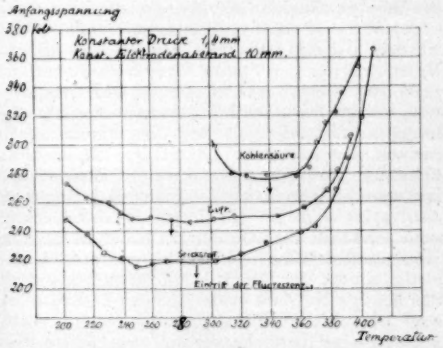


Fig. 5.

Bild des Verlaufs der Kurve, deren Minimum genau mit dem hinaufgeschobenen Eintritt der Fluoreszenz (bei 340° durch einen ↑ bezeichnet) zusammenfällt. Bei Kohlensäure ist überhaupt das Minimum der Anfangsspannung am deutlichsten von allen untersuchten Fällen ausgesprochen.

c) Stickstoff. Fig. 5 läßt das Gemisch Dampf—Stickstoff als das am stärksten ionisierte erkennen. Wie bei Luft, so verläuft auch bei Stickstoff die Kurve der Anfangsspannung um 300° herum relativ flach und zeigt nicht das deutliche Minimum des Gemisches Dampf—Kohlensäure. Auffallend ist das schon gelegentlich der Verhältnisse bei Luft erwähnte Verhalten bei 240°. Bei Stickstoffüllung war nämlich in einigen Fällen ein Beginn der Fluoreszenz schon bei 230° bis 250° beobachtet worden, dabei verlief die Kurve der Anfangsspannung schon von diesen Temperaturen an langsam steigend.[1]) Leider gelang es nicht, die Ursache dieser Verschiebung des Eintrittsmomentes aufzufinden; von Wichtigkeit ist jedoch die Tatsache, daß die Abweichung sich auch im elektrischen Verhalten des Gemisches Dampf—Stickstoff zu erkennen gibt. Für kurze Zeit gelang es mit Stickstoff bei etwa 80 mm Druck die Fluoreszenz zum Verschwinden zu bringen, jedoch trat sie nach einiger Zeit wieder auf. Auf den blanken Tropfen herausdestillierten Natriums war ein bläulicher Beschlag zu sehen.

Bevor wir weitere Schlüsse aus den Beobachtungen ziehen, sollen nun die Verhältnisse beim Stromdurchgang durch Natriumdampf—Luft, die in der vorläufigen Mitteilung schon erwähnt wurden, etwas eingehender betrachtet werden.

4. Charakteristiken von Natriumdampf—Luft.

Die Aufgabe ist die folgende: Es liegt vor eine Geißlersche Röhre aus gutleitender Substanz. Das darin enthaltene Medium stellt ein System zweier Gase dar, die sich in einer Art dynamischen Gleichgewichts befinden, indem der in der Mitte des Rohres befindliche Dampf von der hoch temperierten Rohrmitte beiderseits nach den kaltgehaltenen Enden destilliert. Die Variabeln sind nun

1. der Druck (p). Am Manometer ist natürlich nur die Summe der Partialdrucke von Luft und Dampf abzulesen;

2. die Temperatur (t). Gemessen wurde so gut wie möglich in der durchströmten Gasstrecke (wobei die Erwärmung durch den Strom von derjenigen durch die Heizung sorgfältig unterschieden wurde);

3. der Elektrodenabstand (d). Seine Einstellung und Messung ist oben schon erläutert worden;

4. die Spannung (v) während des Stromdurchganges und

5. die Stromstärke (i).

Zu diesen 5 Variabeln kämen eigentlich noch hinzu die Erhitzungsgeschwindigkeit sowie die Erhitzungsdauer, d. h. die Zeit, während welcher der Dampf im Rohre seit Einbringung einer Portion Natrium erhitzt worden war. Der Einfluß dieser beiden Faktoren war anfangs ein ziemlich beträchtlicher, erwies sich jedoch später bloß als ein scheinbarer, nachdem es sich herausgestellt hatte, daß zur Erlangung eines stationären Zustandes im Rohre ein viele Stunden dauerndes Erwärmen in möglichst hohem Vakuum, ferner Spülen mit Luft (bzw. dem zu untersuchenden Gase) notwendig ist. Es ist nicht direkt zu übersehen, welchen Einflüssen (okkludierten Gasen, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen aus dem miteingebrachten Petroleum usw.) der Dampf dabei unterworfen ist. Als einzige

1) Dasselbe frühe Auftreten der Fluoreszenz bei 240° zeigte sich auch bei Luftfüllung in zwei vereinzelten Fällen. Möglicherweise war der Luft dabei ein großer Teil ihres Sauerstoffes durch Oxydation des Natriums entzogen worden.

Kriterien der Erreichung des stationären Zustandes kann ich außer der wiederholten Erzielung derselben Beobachtungsresultate etwa angeben, daß schon bei Zimmertemperatur ein Stromdurchgang erreichbar ist (Anfangsspannung bei 10 mm Elektrodenabstand unter 400 Volt) und daß die dabei auftretende Entladung eine orangefarbene (*D*-Linien emittierende) positive Lichtsäule besitzt. Vor Erreichung des stationären Zustandes traten Verhältnisse auf, die ich im Interesse einer richtigen Wiederholung solcher Messungen hier anführen muß. Zunächst die scheinbare Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer: War über Nacht das Natriumrohr in kaltem Zustande stehen geblieben, so zeigten sich am Morgen bei der erstmaligen Erhitzung zum Zwecke einer Versuchsreihe über den Verlauf der Anfangsspannung hohe Werte dieser Größe, das charakteristische Minimum war überhaupt nicht vorhanden oder lag an ganz verschiedenen Stellen. Mit Wiederholung der Versuche rückte die Kurve im allgemeinen mehr und mehr zu kleineren Werten der Anfangspotentiale, und es schien, als ob durch längeres Erhitzen eine Änderung der Anfangsspannung und dementsprechend eine Änderung der Ionisation vorliege. Zur Kontrolle seien hier zwei Meßreihen angeführt.

Tabelle V.

Vor Erreichung des stationären Zustandes. Druck 1,4 mm, Elektrodenabstand 10 mm.

		Anfangspotentiale bei			Minimum bei
		250°	300°	350°	der Temperatur
Erste Erhitzung	steigende Temp.	356 Volt	366 Volt	380 Volt	kein M.
„ „	fallende „	326 „	295 „	288 „	355°
Zweite „	steigende „	281 „	282 „	296 „	270°
„ „	fallende „	339 „	297 „	290 „	kein M.

Tabelle VI.

Der stationäre Zustand.

Druck 1,4 mm. Elektrodenabstand 10 mm.

Zeit	Temperatur	Anfangspotential
0 min	379°	272 Volt
14 min	379°	272 „
28 min	378,5°	272 „
45 min	379°	273 „
Hierauf Erhitzung während 43 Min. bis 430° und wieder abgekühlt.		
88 min	381°	276 Volt
89 min	380°	275 „
90 min	379°	274 „

Hieraus ist ersichtlich, daß, wenn der stationäre Zustand erreicht worden ist, das Anfangspotential unabhängig von der Erhitzungsdauer wird. Es scheint, wie wenn also einer bestimmten Temperatur cet. par. eine bestimmte Ionisation des Dampfes entspräche.

Ähnlich waren die Verhältnisse bei variierter Erhitzungsgeschwindigkeit. Bei großer Erhitzungsgeschwindigkeit waren die Kurven Anfangspotential — Temperatur vor dem stationären Zustande flacher wie bei kleiner Erhitzungsgeschwindigkeit. Interessant ist der Einfluß dauernden Stromdurchganges durch den Dampf. Bei Zimmertemperatur war, wie oben angeführt, bei etwa 355 Volt Anfangspotential eine Entladung durch den Gasinhalt möglich. Wurde nun während bestimmter Zeit ein Strom von einigen Milliamperes Stärke im Rohre erzeugt, so ergab sich eine Kurve für die Werte der Anfangspotentiale, die in Fig. 6 dargestellt ist. Es ist leicht aus der Kurve ersichtlich, wie gleich nach dem Aufhören des konstanten Stromes ein relativ kleines Anfangspotential zur Einleitung einer Entladung genügt, wie aber rasch die Werte ansteigen und schließlich ein konstantes Potential erreicht wird. Diese Nachwirkung des Stromdurchganges könnte zu einer Fehlerquelle für die Beobachtung fortlaufender Reihen von Anfangspotentialen werden, indem immer der Stromdurchgang einer Beobachtung den Wert des darauffolgenden Anfangspotentiales herabsetzte. Diesem Einfluß habe ich bei den Meßreihen dadurch begegnet, daß ich den Strom sofort nach seinem Entstehen und der Messung des Anfangspotentiales unterbrach und ferner den

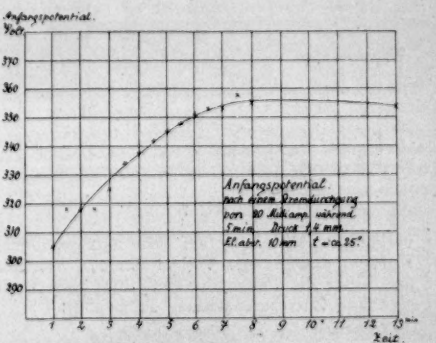


Fig. 6.

nächsten Wert erst nach einer gewissen Zeit ablas.

Wie zu Beginn dieses Abschnittes angeführt, lagen folgende Variabeln vor:

Druck p, Temperatur t, Elektrodenabstand d, Spannung v und Stromstärke i.

Soll nun der Stromdurchgang nach allen Variabeln hin untersucht werden, so sind Kurven folgender Kombination möglich: (Der Elektrodenabstand sei konstant gehalten.)

Kurve p, t v, i, d = konst. p u. t sind willkürlich veränderlich, stehen also in keiner Beziehung,

„ v, p t, i, d = konst., vgl. Fig. 8,

„ v, t p, i, d = konst., vgl. Fig. 9,

„ v, i p, t, d = konst., vgl. Fig. 7.

Die Kurven p, i und t, i wurden nicht ausgeführt.

Die Herleitung der Beziehungen geschah nun auf folgendem Wege: Für 6 konstant gehaltene Temperaturen

145^0 223^0 265^0 355^0 402^0 u. 446^0

wurden für bestimmte Drucke (im allgemeinen zwischen 0,3 und 20 mm Hg) die Charakteristiken v, i aufgenommen und in 6 Tafeln die Kurven eingetragen. Fig. 7 (sowie die in der

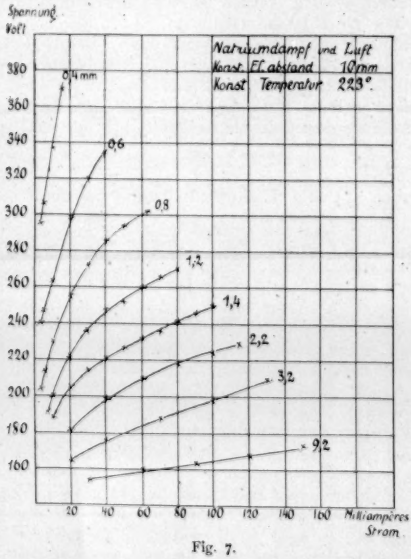


Fig. 7.

vorläufigen Mitteilung auf Seite 230 gegebenen Kurven) deuten den Verlauf der v, i-Funktion an. Über die Farbe der Entladung gibt nachstehende Zusammenstellung Aufschluß:

Temperatur	Niedere Drucke	Höhere Drucke
145^0	vorwiegend violett	schwach orange bis weißlich
223^0	dasselbe	dasselbe
265^0	violett bis orange	hellorange u. weißlich
355^0	intensiv orange	grünliche u. weißliche Färbungen
402^0	orange	weißlich violette Entladung
446^0	orange bis hellgelb	weißlich.

Aus den sechs Tafeln v, i ergaben sich drei Blätter über die Werte v, p entsprechend drei konstanten Werten der Stromstärke, nämlich 20, 50 und 100 Milliamperes. In Fig. 8 ist die v, p-Kurvenreihe für 50 Milliamperes dargestellt.

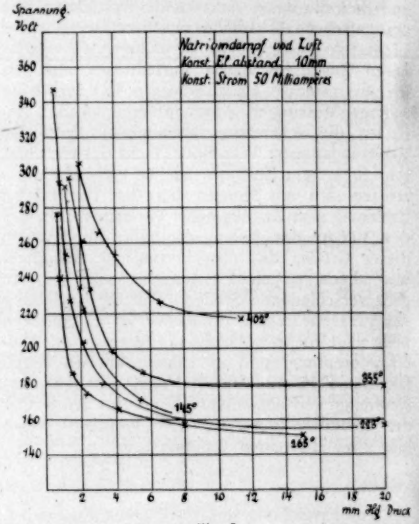


Fig. 8.

Die Funktion v, p verläuft in roher Annäherung hyperbolisch; mit wachsenden Drucken nehmen die Spannungen, welche notwendig sind, um einen Strom von 50 Milliamperes durch das Gas zu treiben, erst rasch ab zwischen 0 und 6 mm und verflachen sich bei höheren Drucken. Die auffallende Anordnung der v, p-Kurven für konstante Temperaturen (die Kurve für 145^0 liegt z. B. zwischen den Kurven 223^0 und 355^0 usw.) wird verständlich, wenn man den Gang der Elektrodenspannung mit der Temperatur, also die v, t-Kurve in Berücksichtigung zieht. Fig. 9 stellt eines der Blätter dar, welche sich aus den drei v, p-Kurven für 20, 50 und 100 Milliamperes ableiten ließen. Es genügen jedoch die vorhandenen Punkte kaum zu einer sicheren Festlegung des Verlaufs. Wenn ich es doch gewagt habe, den Gang der Kurve anzudeuten, so konnte das auf Grund des ähnlichen Zusammenhanges geschehen, welcher in

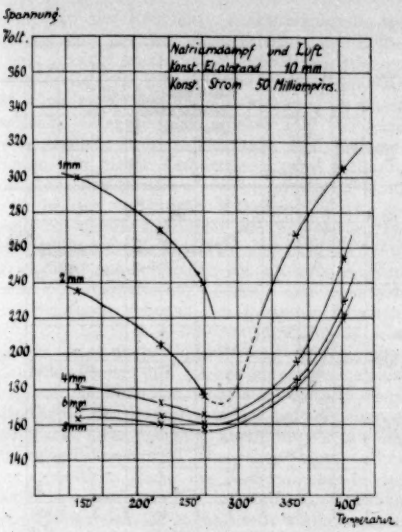


Fig. 9.

Fig. 3 (Anfangspotential und Temperatur) festgelegt wurde. Bei allen drei v, t-Blättern fiel mir das Minimum von v in der Gegend von 280°, dem Eintritt der Fluoreszenz, auf. Offenbar ist die Lage dieses Minimums weder vom Druck noch von der Stromstärke abhängig. — Was noch die Änderungen der Charakteristiken mit dem Elektrodenabstand (d) betrifft, so verweise ich auf Fig. 4, wo die Anfangsspannung für verschiedene Elektrodenabstände dargestellt ist. In weiten Grenzen durfte der Wert von d nicht variiert werden, weil sonst die leitenden Gefäßwände die Erscheinung allzusehr verändert hätten.

Über die Spektra der Entladungen sind einige Messungen in der vorläufigen Mitteilung (S. 231) veröffentlicht; es waren außer der Hauptserie die erste und zweite Nebenserie des Natriums zu sehen, bis jetzt habe ich weitere spektroskopische Untersuchungen noch nicht ausgeführt.

5. Theoretische Bemerkungen.

Am Schlusse der Aufzählung der experimentell gewonnenen Daten sind wir von der relativ hohen Ionisation des Natriumdampfes in Verbindung mit seinen einbettenden Gasen überzeugt; es fragt sich nun, welches die Ursachen dieser Ionisation sind. Die Gesamtzahl der im Gase vorhandenen Ionen läßt sich aus drei Teilen zusammensetzen:

1. der Zahl von Ionen, welche durch die Temperatur allein bedingt ist; rechnet man dazu die durch katalytische Wirkung am blanken Natriummetall etwa noch hervorgerufene Ionisation, so erhält man den von Temperatur und Druck allein abhängigen Zustand vor dem Stromdurchgange. Seine Beurteilung kann elektrometrisch geschehen, ähnlich wie ich es (allerdings nur in Form roher Vorversuche) in der vorläufigen Mitteilung beschrieben habe. Zu genauen Messungen war meine Apparatur nicht eingerichtet;

2. der Zahl von Ionen, welche beim Stromdurchgange durch Ionenstoß freigemacht werden. Diese Zahl wird sich als Funktion der Temperatur, des Druckes (diese Faktoren wegen der freien Weglänge) und der Spannung darstellen lassen. Nach den äußeren Bedingungen, besonders in bezug auf die niederen Drucke, sind wohl auch freie Elektronen existenzfähig;

3. der Zahl von Ionen, die durch Molisierung wieder verschwinden. Die Bedingungen für eine Wiedervereinigung der Ionen (bzw. negativer Elektronen mit positiven Atomresten) sind auch durch die Größen Temperatur, Druck und Spannungsgefälle gegeben.

Zunächst fragen wir nach der Natur der elektrischen Strömung durch den Gasinhalt des Rohres. Haben wir es mit einer selbständigen oder einer unselbständigen Strömung zu tun? Für die zweite Kategorie spricht der Umstand, daß ja ein Ionisator (die Temperatur) die Grundlage der Strömung bietet, dann müßte aber bei jedem Elektrodenpotentiale eine Strömung vorhanden sein; das Auftreten eines Anfangspotentiales sowie das Fehlen jeglichen Sättigungsstromes spricht dagegen. Rein selbständig ist die Strömung jedoch auch nicht, da zu ihrer Unterhaltung die erhöhte Temperatur notwendig ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich eine unselbständige Strömung im Natriumdampfe erzielen läßt; vor Einsetzen der Strömung mit hohen Stromstärken, also vor Erreichung des Anfangspotentiales, war oft eine sehr schwache Entladung bemerkbar, ich habe diese jedoch noch nicht weiter untersucht.

Es ist ferner leicht einzusehen, daß in den Charakteristiken nicht mehr als eine Resultante der oben angeführten drei Ionisationsursachen zu erkennen sein wird, daß es kaum möglich sein dürfte, anzugeben, welche der drei Komponenten in jedem Falle überwiegt. Auch das Anfangspotential vermag die Ionisation nicht zu charakterisieren; es ließ sich das aus folgendem Versuche erkennen: Bei langsam steigenden Temperaturen wurden die Werte der Anfangspotentiale und dazu die Werte der Anfangsklemmenspannung und Anfangsstromstärke gemessen, und zwar in der Weise, daß das Potential der Elektroden mit Hilfe des Gefälldrahtes langsam gesteigert wurde. Im Momente

des Eintritts der Entladung wurde das Anfangspotential abgelesen, die Spannung sank dann auf die Anfangsklemmenspannung zurück und ein Strom von bestimmter Stärke ging durch das Rohr hindurch. In Fig. 10 sind alle drei Kurven dargestellt (die Kurve der Stromstärke gegenüber den Spannungskurven doppelt überhöht). — Berechnet man nun nach dem Ohmschen Gesetze (obgleich dasselbe in seiner gewöhnlichen Form natürlich hier nicht gilt) den Widerstand der Gasstrecke, so erhält man die mit „Ohmscher Widerstand" bezeichnete Kurve.

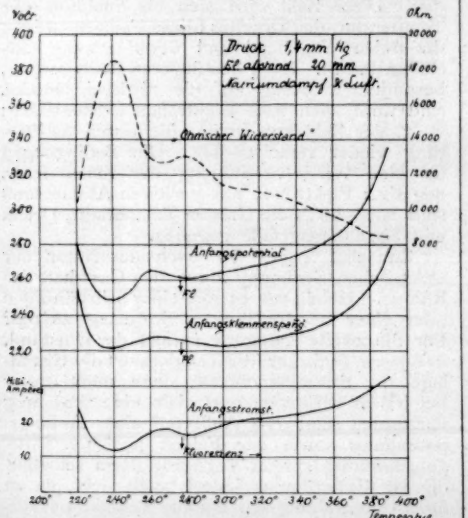


Fig. 10.

Sie weist ein Hauptmaximum bei 240° und ein Nebenmaximum beim Eintritt der Fluoreszenz auf. Aus der Kurve könnte auf eine stetige Zunahme der Leitfähigkeit des Gasgemisches vom Beginn der Fluoreszenz an geschlossen werden. Welchem der drei Faktoren wir in der Hauptsache dieses Resultat zuzuschreiben haben, ist nicht zu übersehen, am wichtigsten wäre der Vorgang der Molisierung, wenn man die Wiedervereinigung von negativem Elektron mit positivem Atomrest als Ursache des Fluoreszenzbandenspektrums ansieht, aber gerade dieser kann am wenigsten beurteilt werden, während eine Zunahme der Ionisierung mit steigender Temperatur und steigender Elektrodenspannung viel Wahrscheinlichkeit besitzt. Fig. 11 gibt endlich den aus Fig. 7 berechneten „Ohmschen Widerstand" bei einer konstanten Temperatur von 223°. Er verläuft wie die vi, p-Kurven in Fig. 8 angenähert parabolisch.

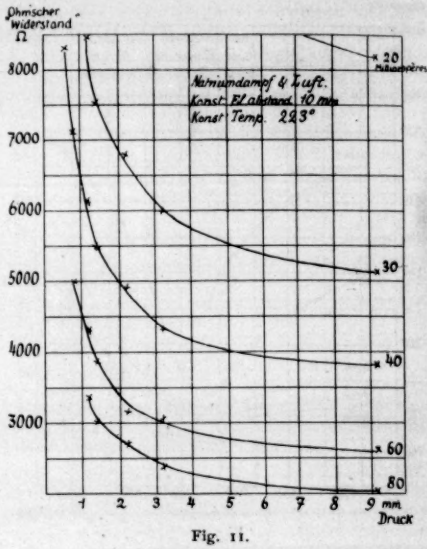


Fig. 11.

Mit steigendem Drucke und steigender Stromstärke nimmt die Leitfähigkeit des Gemisches Natriumdampf—Luft zu. Vorläufig hat es keinen Zweck, weitere Schlüsse auf die Leitfähigkeit und die sie beeinflussenden Umstände zu ziehen, vielleicht läßt sich eine direkte Bestimmung derselben ausführen, sei es, daß man die oben angedeutete stromschwache Entladung bei geringer Spannung an den Elektroden, auf die sich vielleicht das Ohmsche Gesetz direkt anwenden läßt, messend verfolgt, oder daß die Methode der Querströme auf den Stromdurchgang, bei höheren Drucken angewandt, zum Ziele führt.

Der Einfluß des Einbettungsgases ist ein recht beträchtlicher, nicht nur, daß das Eintreten der Fluoreszenz wie auch diese selbst durch das einhüllende Medium verändert werden, es zeigt sich auch, wie die Kurven Fig. 5 es dartun, eine Änderung im Stromdurchgange. Auffallend ist dabei, daß die Reihenfolge in bezug auf die Anfangsspannungen, wie sie sich aus Fig. 5 ergibt, nämlich Wasserstoff (über 400 Volt), Kohlensäure, Luft und Stickstoff nicht mit der Reihenfolge, die etwa aus den Ionenbeweglichkeiten folgt, koinzidiert, besonders Wasserstoff als Einbettungsmittel fällt ganz aus der Reihe. Anfangs war ich geneigt, das Gas außerhalb des Natriumdampfes als am Leitungsvorgange unbeteiligt anzunehmen, so ungefähr, daß es bloß als eine Art Kolben wirkte, der bei größerem Druck den Natrium-

dampf in der Rohrmitte zusammenschob, bei geringerem Drucke entsprechend ausdehnte. Diese Ansicht mußte jedoch bald fallen gelassen werden im Hinblick auf die Änderungen, die die Charakteristiken durch Änderung des Gases erlitten. Als Beispiel möchte ich hier eine Versuchsreihe mit Kohlensäure bei 368° anführen. In dieser Temperaturgegend verlaufen die v, i-Charakteristiken für Natriumdampf—Luft (wie in der vorläufigen Mitteilung S. 230 ersichtlich) nahezu horizontal, die v, i-Kurven für Natriumdampf—Kohlensäure sind steil und wenig gekrümmt und schneiden die anderen Kurven zum Teil beinahe orthogonal. Bei niedrigen Temperaturen, ebenso bei geringen Drucken, wo also die Dichte des Natriumdampfes sehr gering, zeigt auch die Entladung die charakteristische Farbe des Einbettungsgases (violett bei Luft, hellblau bei Kohlensäure); erst wenn die Dichte des Dampfes steigt, tritt die charakteristische Orangefärbung mehr hervor, die bis in hellgelb und weiß übergehen kann. Über die eigentliche Natur des Gasgemisches in der Retorte können keine bestimmten Angaben gemacht werden, da ja chemische Verbindungen entstehen können, die die Natur des Gasgemisches verändern.

Physikal. Institut der Universität Basel, Juli 1908.

(Eingegangen 24. Juli 1908.)

Versuche über Gasbildung in Entladungsröhren.

Von R. von Hirsch.

In zwei früheren Mitteilungen wurde festgestellt:

1. daß bei der Entstehung von Kathodenstrahlen in Entladungsröhren bei Verwendung der Influenzmaschine als Stromquelle zwischen Gasdruck p und Entladungpotential V die Beziehung $p^2V = \text{const.}$ besteht, wenn die Rohrfüllung ein reines Gas ist, während für Gemische diese Beziehung nicht mehr zutrifft[1]);

2. daß aus gewöhnlichen natriumhaltigen Aluminiumelektroden unter der Wirkung der Entladung ein Gas frei wird, welches durch einen bestimmten p^2V-Wert charakterisiert und nach diesem Verhalten als reines Gas anzusprechen ist.[2])

Die Natur dieses Gases festzustellen, ist die gegenwärtige Aufgabe: Anknüpfend an frühere Ergebnisse wurde die Vermutung geprüft, daß es sich um Wasserstoff in irgendwie veränderter Form handle; das Gas wurde daher der Wirkung glühenden Kupferoxyds unterworfen.

1) R. v. Hirsch, diese Zeitschr. **8**, 461, 1907.
2) R. v Hirsch u. F. Soddy, Phil. Mag. (6) **14**, 779, 1907.

Zu diesem Zweck erwies sich nach mehrfachen Versuchen folgende Anordnung als zweckmäßig: Der Glühfaden einer Tantallampe wurde entfernt und durch einen dünnen Kupferdraht ersetzt; die so veränderte Lampe mit der Entladungsröhre verbunden und durch Erhitzen im evakuierten Zustand von haftenden Gasresten befreit; endlich der Kupferdraht durch Glühen in Luft oberflächlich oxydiert. Diese Lampe verzehrt bei dunkler Rotglut und in Gegenwart von P_2O_5 eingelassenen Wasserstoff vollständig, d. h. bis zu einem Rest von etwa $^1/_{1000}$ mm Quecksilberdruck. In einer neutralen Atmosphäre (Luft) geglüht, verändert sie innerhalb 15 Minuten den Gasdruck um höchstens $^1/_{1000}$ mm; sie ist daher zur quantitativen Analyse brauchbar.

Das zu untersuchende Gas wurde wie bisher durch lang anhaltenden Betrieb einer Röhre mit der Influenzmaschine erhalten, der so lange fortgesetzt wurde, bis der charakteristische p^2V-Wert $= {}^1/_4$ des Wasserstoffwertes erreicht war; sodann wurde es während 20 bis 30 Minuten dem glühenden CuO ausgesetzt. Mit drei verschiedenen Röhren wurden folgende Resultate erhalten:

I. Anfangsdruck $17{,}0 \cdot 10^{-3}$ mm; absorbiert $10{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm; also 64 Proz. Wasserstoff.

II. Anfangsdruck: $9.5 \cdot 10^{-3}$ mm; absorbiert $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ mm; also 53 Proz. Wasserstoff.

III. Anfangsdruck: $38{,}0 \cdot 10^{-3}$ mm; absorbiert $19{,}0 \cdot 10^{-3}$ mm; also 50 Proz. Wasserstoff.

Mittelwert 56 Proz. Wasserstoff.

Obwohl der erste Wert vom Mittel mehr abweicht als zu erwarten war, so kann doch kein Zweifel bestehen, daß nur etwa die Hälfte des Gases Wasserstoff ist. Der Rest scheint aus CO_2 zu bestehen; denn die Banden dieses Gases treten im Spektrum nach Entfernung des Wasserstoffs verstärkt hervor. Es kann sich auch nicht um eine organische Verbindung handeln, die unter der Wirkung des glühenden CuO zu CO_2 (und Wasser) verbrannte; denn eine solche kann niemals weniger als ein Molekül CO_2 für ein Molekül des ursprünglichen Stoffes liefern, so daß der Druck nicht abnehmen könnte.

Es scheint also keine andere Möglichkeit zu bleiben, als daß das Gas ein Gemisch von H_2 und CO_2 zu ungefähr gleichen Teilen sei. Dies würde aber bedeuten, daß diesem Gemisch im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Mischungen ein konstanter p^2V-Wert zukäme, wie den reinen Gasen. Bevor diese Deutung angenommen werden kann, ist eine besondere Untersuchung der CO_2-H_2-Gemische notwendig.

Anstatt die p^2V-Kurve dieser Gemische direkt in ihrem Verlauf zu bestimmen, wurde ein etwas verschiedener Weg eingeschlagen. Es erwies sich nämlich als sehr schwierig, bei der Unter-

suchung eines bestimmten Gemisches das Mischungsverhältnis wirklich festzuhalten. Da die Entladung dasselbe verändert, mußte jeder einzelne Versuch mit einer frischen Füllung ausgeführt werden. Aber trotz dieser Vorsicht entstanden häufig unbeabsichtigte Änderungen der Zusammensetzung, da die verschiedene Beweglichkeit beider Gase in den langen Rohrleitungen und verzweigten Apparatteilen eine teilweise Entmischung veranlaßte, so daß z. B. beim Pumpen das Mischungsverhältnis sich stets zugunsten des CO_2 verschob. Da aber in manchen Gebieten das Verhalten der Gemische sich mit ihrer Zusammensetzung sehr rasch ändert, war die Beseitigung dieser Fehlerquelle wesentlich.

Es wurde deshalb ein etwas abgeändertes Verfahren angewandt, dessen Verständnis einer kurzen Erläuterung bedarf: Bildet man das Verhalten zweier reiner Gase und ihrer Gemische in einem Koordinatensystem ab, desssen Abszissen V, dessen Ordinaten p^2V sind, so erhält man folgendes Bild:

Zwei der Abszissenachse parallele Gerade entsprechen den reinen Stoffen, eine dazwischen liegende, gegen die Abszissenachse geneigte Kurvenschar den Gemischen. Von den individuellen Eigenschaften der einzelnen Versuchsröhre ist dieses Bild insofern unabhängig, als die Verhältnisse entsprechender p^2V-Werte immer dieselben bleiben, die mit verschiedenen Röhren erhaltenen Diagramme also durch eine bloße Änderung des Maßstabs miteinander zur Deckung gebracht werden können.

Daß eine solche Reduktion auch für Gemische tatsächlich möglich ist, zeigt folgender Versuch mit Luft. Hier beziehen sich die Zahlen der „Röhre I" auf einen früheren Versuch[1]), die Zahlen der „Röhre II" sind in der gleichen Weise wie dort mit einer neuen Röhre mit Kupferelektroden erhalten.

Tabelle.

		Röhre I		Röhre II		
	V	p_1	p_1^2V	p_2	p_2^2V	$\frac{p_2^2V}{2{,}13}$
H_2:			1460		3120	
			Verhältnis:	**2,13**		
Luft:	300 · 5,6 Volt	12,5 · 10⁻³ mm	**46,8**	18,5	103	**48,3**
	400	12,0	**57,6**	—	—	—
	500	11,5	**60,5**	17,0	144	**67,6**
	800	9,5	**72,0**	—	—	—
	1000	9,0	**81,0**	13,0	169	**79,3**
	1200	—	—	12,5	188	**88,3**
	1500	8,0	**96,0**	—	—	—
	1600	—	—	11,5	212	**100,0**

Es ist ersichtlich, daß die p^2V-Werte der zweiten Röhre mit den entsprechenden der ersten Röhre zusammenfallen, wenn man sie durch die Zahl 2,13 dividiert, welche das Verhältnis der p^2V-Werte für Wasserstoff in beiden Röhren wiedergibt.

Das gleiche Verhalten, das zwei verschiedene Röhren zeigen, kann man aber auch mit einer einzigen erhalten, wenn dieselbe unsymmetrisch gebaut ist. Dieselbe gibt dann bei gleicher Füllung stark verschiedene Entladungspotentiale, wenn die Stromrichtung umgekehrt wird. Reduziert man nun jedes Wertepaar einer solchen polaren Röhre, erhalten mit der gleichen Füllung, aber umgekehrter Stromrichtung, auf vergleichbares Maß, so erhält man mittels der gleichen Gasprobe zwei Punkte der reduzierten Kurve, und diese genügen, um ein Maß für die Steigung derselben, d. h. für die Abweichung des Gemisches vom Verhalten reiner Stoffe zu geben.

Diese Methode bietet vollständige Gewähr dafür, daß die untersuchte Mischung tatsächlich für beide Werte dieselbe sei. Sie verdient hier daher den Vorzug, obwohl sie von jeder Kurve nur zwei willkürlich gewählte Punkte, also nur ein rohes Maß der Steigung ergibt.

Die Anordnung der Versuche war dieselbe, wie sie in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand beschrieben ist; der verwendete Wasserstoff wurde durch einen eingeschmolzenen Palladiumdraht in der bekannten Form der Regeneratoren für X-Strahlenröhren eingelassen, das Kohlendioxyd aus erhitzter Soda erhalten; um Störungen zu vermeiden, muß die dem Pulver anhaftende Luft sorgfältigst vertrieben werden.

Die Polarität der Röhren wurde bei Nr. 1 erhalten, indem über eine der beiden gleichen Aluminiumelektroden ein ausgezogenes Stück Glasrohr gestülpt wurde, das eine starke Ventilwirkung hervorrief. Bei Nr. 2 stand einer kleinen Kupferelektrode eine größere Aluminiumelektrode gegenüber; im übrigen hat jede ausgesprochene Unsymmetrie im Bau der Röhre den gewünschten Erfolg.

Die Resultate sind in folgenden Tabellen vollständig enthalten. In denselben sind die beiden Stromrichtungen durch die Indizes 1, 2 unterschieden; die „reduzierten" p^2V-Werte sind durch Division in den für die gleiche Richtung gültigen H_2-Wert erhalten. Die entscheidenden Zahlen, d. h. die prozentualen Differenzen der reduzierten p^2V-Werte bezogen auf ihr Mittel, stehen in den letzten Kolumnen und sind außerdem in Form einer Kurve wiedergegeben.

I. Röhre.

	p	V_1	V_2	p^2V_1	p^2V_2
Wasserstoff	100,0 · 10⁻³ mm	600 · 5,6 Volt	2100	6000	21.000
	90,0	680	2500	5500	20,250
	87,0	720	2700	5450	20.400
			Mittel	**5650**	**20,550**

1) Diese Zeitschr. **8**, 461, 1907.

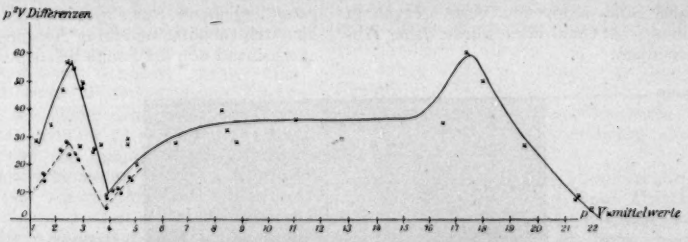
	p	V_1	V_2	p^2V_1	p^2V_2	p^2V_1 reduziert	p^2V_2 reduziert	Mittelwert	Differenz
CO_2	23,5	500	1650	276	910	20,5	22,5	21,5	2,0 = 9 Proz.
	19,0	700	2500	253	900	22,3	22,7	22,5	0,4 = 2 „
	21,5	600	2000	277	925	20,4	22,2	21,3	1,8 = 8 „
Gemische:	30,0	520	1000	468	900	12,1	22,7	17,4	10,6 = 61 Proz.
	27,5	550	1200	416	910	13,6	22,5	18,0	8,9 = 50 „
	27,5	550	1400	416	1060	13,6	19,4	16,5	5,8 = 35 „
	22,0	700	1900	338	920	16,8	22,3	19,5	5,5 = 28 „
	32,5	700	1900	740	2000	7,65	10,2	8,9	2,6 = 29 „
	38,0	700	1900	1010	2740	5,61	7,45	6,5	1,84 = 28 „
	46,0	650	1800	1380	3810	4,10	5,38	4,7	1,28 = 27 „
	42,0	800	2600	1410	4580	4,02	4,48	4,2	0,46 = 11 „
	55,0	600	1700	1820	5150	3,11	3,97	3,5	0,86 = 24 „
	62,0	580	1600	2230	6150	2,54	3,34	2,9	0,80 = 27 „
	80,0	500	1000	3200	6400	1,77	3,20	2,5	1,43 = 57 „
	92,0	300	650	2550	5500	2,22	3,73	3,0	1,51 = 50 „
	85,0	400	820	2900	5950	1,95	3,44	2,7	1,49 = 55 „
	83,0	500	1100	3450	7600	1,64	2,71	2,2	1,07 = 48 „
	85,0	550	1400	4000	10 100	1,43	2,03	1,7	0,60 = 35 „
	92,0	700	1900	5950	16 100	0,95	1,27	1,1	0,32 = 29 „
	55,0	580	1600	1760	4850	3,22	4,23	3,7	1,01 = 27 „
	39,0	800	2400	1220	3650	4,61	5,61	5,1	1,00 = 20 „
	39,0	1000	3300	1520	5000	3,73	4,10	3,9	0,37 = 9 „
	37,5	1000	2700	1410	3800	4,01	5,41	4,7	1,40 = 30 „
	40,5	520	1250	850	2050	6,62	10,00	8,3	3,25 = 40 „
	35,0	650	1700	795	2080	7,11	9,9	8,5	2,80 = 33 „
	30,0	700	1750	630	1580	8,98	13,0	11,0	4,00 = 36 „
	74,0	450	1000	2470	5490	2,28	3,76	3,0	1,48 = 49 „

II. Röhre.

Wasserstoff: Mittelwerte: **1030 3610.**

Gemische:

50,0	280	850	700	2120	1,47	1,70	1,58	0,23 = 15 Proz.
38,5	480	1400	710	2080	1,45	1,74	1,60	0,29 = 18 „
37,5	350	920	493	1285	2,09	2,80	2,44	0,71 = 29 „
31,5	470	1250	466	1240	2,21	2,91	2,76	0,70 = 24 „
30,0	300	1000	270	900	3,82	4,00	3,91	0,18 = 5 „
24,5	420	1300	252	780	4,08	4,62	4,35	0,54 = 11 „
26,5	330	980	232	688	4,45	5,22	4,83	0,77 = 16 „
21,5	430	1030	195	476	5,29	7,57	6,43	2,28 = 43 „
26,5	320	950	225	668	4,57	5,30	4,93	0,73 = 15 „
28,5	300	950	244	771	4,23	4,66	4,44	0,43 = 10 „
29,5	320	1060	278	870	3,71	4,14	3,92	0,43 = 8 „
26,5	480	1300	338	915	3,05	3,94	3,50	0,89 = 25 „
34,0	400	1100	463	1275	2,23	2,83	2,53	0,60 = 24 „
28,0	500	1400	393	1100	2,62	3,28	2,95	0,66 = 22 „
32,5	500	1350	528	1420	1,96	2,54	2,25	0,58 = 26 „



In der Figur entsprechen die Kreuze der ersten, die Punkte der zweiten Röhre. Mit letzterer wurde nur das ausgezeichnete Gebiet der Kurve untersucht; da ihre Polarität weniger stark ist als die der ersten Röhre, so sind alle Differenzen natürlich kleiner.

Es ergeben sich folgende Resultate:

1. Der p^2V-Wert des reinen CO_2 ist nahezu $= 1/22$ des H_2-Wertes; die früher zwischen H_2 und N_2 gefundene Beziehung zum Molekulargewicht findet sich hier also wieder.

2. Die Kurve, welche die Abweichung des p^2V-Verlaufs von der Konstanz versinnlicht, hat auf beiden Seiten ausgesprochene Maxima,

welche Gemischen entsprechen, in denen der eine Bestandteil stark überwiegt.

3. In der Nähe der Abszisse 4 hat die Kurve ein ausgesprochenes Minimum. In dessen Nähe steigt dieselbe steil an, ähnlich wie an beiden Enden, so daß auch hier eine geringe Änderung der Zusammensetzung von starkem Einfluß ist und die Auffindung des Minimums erschwert.

Zur Kontrolle der früheren Analysen wurden zwei Gemische, deren reduzierte p^2V-Werte ungefähr den Wert 4 ergeben hatten, der Wirkung des glühenden CuO ausgesetzt; sie ergaben 44 Proz. bez. 52 Proz. Wasserstoff, in guter Übereinstimmung mit den dortigen Resultaten.

Für die übrigen Mischungen ist die Zusammensetzung nicht weiter bekannt, als daß die Kurve einem stetigen Übergang von reinem Wasserstoff (links) zu reinem Kohlendioxyd (rechts) entspricht.

Das ausgezeichnete Gemisch bildet sich durch die Entladung von selbst, sobald CO_2 und H_2 im Rohr vorhanden sind, indem durch Selbstevakuation mehr CO_2 bez. mehr H_2 verschwindet, je nachdem der Gehalt an H_2 geringer oder größer als 50 Proz. ist. Dies zeigte sich, als Röhren mit Kupferelektroden verwendet wurden, die nachweisbar kein Gas abgeben. Stets zeigten sowohl die Analyse als der Gang der p^2V-Werte eine selbsttätige Annäherung an den ausgezeichneten Mittelwert, sobald die Entladung der Influenzmaschine das Gas einige Zeitlang durchsetzt hatte.

Versuche, die gleiche Erscheinung mit andern Gasgemischen wiederzufinden, blieben resultatlos. Bei N_2-H_2-Mischungen ist ein ausgezeichneter Punkt sicher nicht vorhanden. Alle p^2V-Kurven zeigen einen mit wachsendem V steigenden Gang; dauernde Entladung verschiebt das Mischungsverhältnis in allen Gebieten zugunsten des Stickstoffs; von einer genaueren Untersuchung des Gemisches wurde daher Abstand genommen.

N_2-CO-Gemische erwiesen sich zur Untersuchung nicht als geeignet, da hier Störungen auftraten, die auf Oxydation des Stickstoffs während der Entladung zurückzuführen sind.

Für die Gase der Argonreihe bildet ihre außerordentliche Empfindlichkeit gegen spurenweise Verunreinigung[1]) ein schwer zu beseitigendes Hindernis.

Die Untersuchung scheint daher, soweit sie sich auf die Messung der p^2V-Werte stützt, an ihrem natürlichen Ende angekommen zu sein. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß die beschriebene Eigentümlichkeit der CO_2-H_2-Gemische eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem eutektischen Punkt schmelzender oder siedender Gemische aufweist.

Was endlich die Gasbildung in Entladungsröhren betrifft, von welcher diese Untersuchung ausging, so bedarf es keiner weiteren Erklärung, wenn natriumhaltiges Aluminium, welches an der Luft Wasser zu zersetzen und Karbonate zu bilden vermag, unter der Wirkung des Stroms Wasserstoff und Kohlendioxyd abgibt. Daher haben sich auch beide Gase als Verunreinigungen in Spektralröhren längst in unangenehmer Weise bemerklich gemacht.

1) Siehe F. Soddy, Proc. Roy. Soc. **128** A, 429, 1907.

München, Juli 1908.

(Eingegangen 18. Juli 1908.)

Leuchtende Wolke.

Von W. Kaufmann.

An den Abenden des 30. Juni und 2. Juli d. J. wurden an verschiedenen Punkten Norddeutschlands eigentümliche Lichterscheinungen beobachtet, die etwa 1 Stunde nach Sonnenuntergang beginnend einen großen Teil der Nacht hindurch anhielten und ihren Ausgang von einer anscheinend von der Sonne beleuchteten und in

sehr großer Höhe schwebenden Wolkenschicht nahmen. Es ist mir gelungen, die Erscheinung am 2. Juli zu photographieren. Die Aufnahme erfolgte um $10^h\,30^m$ p. m. am Meeresstrand von Neuhäuser bei Königsberg i. Pr. mittels eines Görz-Anastigmat $F = 120$ mm auf Agfa-Isolarplatte bei 6 Minuten Exposition. Man sieht deutlich die langgestreckte sich bis zu etwa 2^0 über den Horizont erhebende Leuchtwolke. Die Farbe des Lichtes war ein weißliches Gelb; Schwankungen die auf ein Nordlicht hätten hindeuten können, wurden nicht bemerkt; ein Spektroskop war leider nicht zur Hand. Die Helligkeit war so groß, daß man bequem die Zeitung lesen konnte.

Königsberg, den 28. Juli 1908.

(Eingegangen 30. Juli 1908).

Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten.

(Erwiderung an Herrn W. Guertler.)

Von Ernst Rudolfi.

Herr Guertler veröffentlicht unter dem Titel „Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten“ [1] eine Erwiderung zu meinen unter gleichem Titel erschienenen Ausführungen.[2] Mit einem Teile meiner gegen seine früheren Auseinandersetzungen geäußerten Bedenken erklärt er sich einverstanden. Ich brauche daher auf diese nicht nochmals zurückzukommen und möchte nur darauf hinweisen, daß die Art, wie Herr Guertler sein Einverständnis bekundet, etwas ungewöhnlich und mit Anwendung eines eigenartigen Kunstgriffes verknüpft ist. In solchen Fällen verweist Herr Guertler nämlich auf einen von ihm verfaßten Bericht im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik[3], in welchem er die von mir vorgebrachten Anschauungen ebenfalls „ausführlich dargelegt“ habe. Hierdurch sucht Herr Guertler meine Ausführungen als überflüssig hinzustellen. Nun ist dieser Bericht erst am 24. März dieses Jahres erschienen, und ich konnte daher in meiner Abhandlung, welche am 27. Januar dieses Jahres eingesandt und am 15. März erschienen ist, keine Kenntnis von der inzwischen eingetretenen Änderung der Ansichten des Herrn Guertler haben.

Ich gehe nunmehr auf die einzelnen Punkte der Entgegnung des Herrn Guertler näher ein. Herr Guertler beginnt sub 1 mit dem Zitate folgender Stelle meiner Abhandlung „Guertler hat daher kein Recht, die Arbeit von Liebenow unberücksichtigt zu lassen“, und verweist auf zwei Arbeiten, in denen er Liebenow erwähnt, und auf einen Vortrag, in dem er die Theorie von Liebenow zu widerlegen versucht hat. Herr Guertler zitiert hier nicht vollständig. Ich habe geschrieben: „Guertler hat daher kein Recht, die Arbeit von Liebenow unberücksichtigt zu lassen, weil er in bezug auf die Ursache dieses Zusatzwiderstandes sich der Auffassung von Le Chatelier anschließt.“ Ich habe nämlich im Teil II meiner Arbeit, welcher sich mit dem Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit befaßt, in Anlehnung an die Auseinandersetzungen von Ruer[1]) ausführlich dargelegt, daß, wenn auch Liebenow den sogenannten Zusatzwiderstand anderen Ursachen zuschreibt wie Le Chatelier, dieser der Richtigkeit der von ihm aufgestellten, von jeder Hypothese freien Hauptgleichung und den rechnerisch aus dieser zu ziehenden Folgerungen in keiner Weise Abbruch tut. Sehen wir nun, in welcher Weise Herr Guertler in seinem Aufsatze „Über den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit“ [2]) die Arbeit von Liebenow „berücksichtigt“. Er schreibt darüber[3]): „Theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten fand ich nur bei Liebenow. Derselbe ging jedoch in seiner Theorie von einer falschen Basis aus, da er zwischen Mischkristallen und Kristallgemengen überhaupt nicht unterschied, dieser Unterschied sich aber nunmehr als der wesentliche und entscheidende herausgestellt hat.“ Und dann folgen, ohne daß der Name Liebenows nochmals erwähnt wird, Auseinandersetzungen, die, wenn wir Herrn Guertler Glauben schenken, zu neuen Resultaten führen, Resultaten jedoch, die alle schon von Liebenow erhalten und diskutiert worden und schon in der 2. Auflage der theoretischen Chemie von W. Nernst (1898) in ausgezeichneter Weise dargelegt worden sind. Hiermit ist wohl Punkt 1 der Erwiderung des Herrn Guertler erledigt.

Ich habe dann weiter in meiner Arbeit dargelegt, daß die Gleichungen von Matthiessen und Voigt, ebenso wie die von Barus Spezialgleichungen sind, die sich unter bestimmten Voraussetzungen aus der Liebenowschen Hauptgleichung ergeben und von denen jede natürlich nur Geltung haben kann, wenn die Voraussetzungen, unter denen sie abgeleitet

1) W. Guertler, diese Zeitschr. **9**, 404, 1908.
2) E. Rudolfi, diese Zeitschr. **9**, 198, 1908.
3) W. Guertler, Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metallegierungen. Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **5**, 17, 1908.

1) R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung, S. 234, 1907.
2) W. Guertler, Zeitschr. für anorg. Chemie **54**, 58, 1907.
3) Zeitschr. für anorg. Chemie **54**, 59, 1907.

ist, auch wirklich erfüllt sind. Durch dieses, wie ich hervorheben möchte, neue Resultat wird die Arbeit von Herrn Guertler, „Bemerkungen zu dem Gesetz von Matthiessen betr., den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Metallegierungen I“ [1]) in ihrem Resultate, wonach die von Matthiessen gegebene Gesetzmäßigkeit „als die einzige allgemeingültige und exaktere“ angesehen ist, als verfehlt nachgewiesen. Daran ändert auch der Umstand nichts, daß Herr Guertler jetzt behauptet, daß im Rahmen seiner betreffenden Ausführungen allgemeingültig besagen soll: „über das ganze Konzentrationsdiagramm von 0—100 Prozent gültig“, obgleich dieser meiner Ansicht nach eine ziemlich willkürliche, aus dem Zusammenhang durchaus nicht zu entnehmende Interpretation des in seiner Bedeutung festgelegten Wortes „allgemein“ erfordert. Damit scheint der Punkt 4 der Erwiderung des Herrn Guertler erledigt.

Ferner hatte ich den Vorschlag des Herrn Guertler, die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit zur Ermittelung der Konstitution der Legierungen zu benutzen, besonders aus dem Grunde als bedenklich bezeichnet, weil dieser Temperaturkoeffizient, der nach der von Herrn Guertler adoptierten Formel stets positiv sein muß, erfahrungsgemäß auch negativ sein kann. Herr Guertler findet in diesem entgegengesetzten Vorzeichen nichts Störendes. Ich muß es den Fachgenossen überlassen, ob sie es für unbedenklich halten, weitgehende Schlüsse aus einer Größe zu ziehen, die das entgegengesetzte Vorzeichen haben kann, als wie sich aus der diesen Schlüssen zugrunde liegenden Formel berechnet. Hiermit ist auch Punkt 3 der Erwiderung des Herrn Guertler erledigt.

Als letzter Punkt bleibt Punkt 2 der Guertlerschen Erwiderung übrig. Ich habe im ersten Teile meiner Ausführungen dargelegt, daß die Gesetzmäßigkeiten, welche den Zusammenhang zwischen der Konstitution und der Leitfähigkeit der Metallegierungen zu beherrschen scheinen, schon im Jahre 1895 von Le Chatelier [2]) klar ausgesprochen sind. Herr Guertler stimmt jetzt in dieser Hinsicht mit mir so weit überein, daß er in dem oben erwähnten, am 24. März erschienenen Berichte [3]) schreibt:

a) Seite 41. „Für solche mischkristallfreie Legierungen gilt nun, wie schon Le Chatelier erkannte, das Gesetz, daß ihre Leitfähigkeit in erster Annäherung linear von der Konzentration abhängig ist“, und

b) Seite 46. „Für alle diese Legierungen [1]) gilt nun die Gesetzmäßigkeit, die Le Chatelier schon im Jahre 1895 — also lange bevor sich ein Beweis dafür erbringen ließ — im wesentlichen richtig vermutete. In allen diesen Legierungen tritt eine starke Erhöhung des Widerstands oder, was dasselbe ist, Erniedrigung der Leitfähigkeit ein.“ Man vergleiche damit, was Herr Guertler in seiner ersten Abhandlung [2]) über die Ausführungen von Le Chatelier sagt. In der Tat ist diese erste Darstellung des Herrn Guertler so gehalten, daß ein mit der einschlägigen Literatur nicht vertrauter Leser auf den Gedanken kommen kann, Herr Guertler habe die beiden Le Chatelierschen Regeln zuerst erkannt. Dafür bietet das Referat über diese Arbeit im chemischen Zentralblatt (1, 326, 1907), in den Beiblättern zu den Annalen der Physik (424, 1907) und in den Fortschritten der Physik im Jahre 1906 (1, 330—332) den Beleg.

Herr Guertler scheint jetzt zu seiner Rechtfertigung [3]) den Standpunkt zu vertreten, daß zu der Zeit, als Le Chatelier seine Regeln zum ersten Male aussprach, die Angelegenheit wegen der damals mangelhaften Kenntnisse über die Konstitution der Metallegierungen noch nicht spruchreif war. Er verschweigt dabei zunächst, daß Le Chatelier seine Ausführungen im Jahre 1901 wiederholte, als die Kenntnisse über die Konstitution der Metallegierungen dank der durch das Le Chateliersche Thermoelement vereinfachten Temperaturmessung schon bedeutende Fortschritte gemacht hatte. Wir wollen aber trotzdem untersuchen, in welcher Weise Herr Guertler an der Hand der in den Jahren 1901—1906 exakt ausgearbeiteten Schmelzdiagramme die Ansichten von Le Chatelier einer Nachprüfung unterzogen hat und dabei zwei besonders charakteristische Fälle herausgreifen.

Zunächst ist Herrn Guertler beim System *Au—Sn* [4]) ein eigentümliches Mißgeschick passiert. Herrn Guertler ist es nämlich entgangen, daß Matthiessen, welcher das Leitfähigkeitsdiagramm dieses Systems ausgearbeitet hat, seine Konzentrationen in den alten Äquivalentprozenten ausdrückte, welche sich im vorliegenden und in vielen anderen Fällen von den heute benutzten Atomprozenten unterscheiden. Trotzdem kommt er beim Vergleich des Matthiessenschen Leitfähigkeitsdiagramms mit dem von R. Vogel [5]), unter

1) Guertler, diese Zeitschr. **9**, 29, 1908.
2) Le Chatelier, Revue générale des Sciences **6**, 531, 1895; Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901, S. 446.
3) Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **5**, 17, 1908.

1) Mit vollständiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande.
2) Zeitschr. für anorg. Chemie **51**, 399, 1906.
3) Ferner beansprucht Herr Guertler, daß ihm die Aufstellung des aus a) und b) (siehe oben) kombinierten Typus als Entdeckung angerechnet wird.
4) Zeitschr. für anorg. Chemie **51**, 414, Fig. 13, 1906.
5) Zeitschr. für anorg. Chemie **46**, 60, 1905.

Benutzung der neuen Atomgewichte ausgearbeiteten Schmelzdiagramme zu folgendem Resultate: „Die Übereinstimmung zwischen der Konstitution und der elektrischen Leitfähigkeit dürfte sich bei sinnentsprechender Vervollständigung der Versuche als eine ausgezeichnete erweisen." Als Herr Guertler darauf von Vogel auf seinen Rechenfehler hingewiesen wird, bereitet es ihm auch jetzt keine Schwierigkeit, die Aussagen des Schmelzdiagramms mit dementsprechend umgearbeitetem Leitfähigkeitsdiagrammen in Einklang zu bringen.[1])

Fast in noch bedenklicherem Licht erscheint das Verfahren von Herrn Guertler beim System *Cu—Sb*.[2]) Wir verdanken die Ausarbeitung des Leitfähigkeitsdiagramms Kamensky[3]), welcher auf Grund seiner Versuche eine Kurve konstruierte, die bei der Konzentration $SbCu_2$ eine nach oben, bei der Konzentration $SbCu_4$ eine nach unten gerichtete Spitze aufweist. Er schließt daher auf die Existenz zweier Legierungen „von wohldefinierter Zusammensetzung" mit den resp. Formeln $SbCu_2$ und $SbCu_4$. Baikow[4]) hat auf Grund seines Schmelzdiagramms auf die Existenz der Verbindungen von den resp. Formeln $SbCu_2$ und $SbCu_3$ geschlossen. Es besteht also zwischen den nach den beiden verschiedenen Methoden erhaltenen Resultaten eine Unstimmigkeit. Hören wir nun wie Herr Guertler[5]) über diesen Fall sagt: „Die elektrische Leitfähigkeitskurve hat Kamensky mit Hilfe der Induktionswage festgestellt. Beide Methoden ergeben in Übereinstimmung die beiden Formeln $SbCu_3$ und $SbCu_2$, ferner das Vorhandensein von Mischkristallen nur an der Seite des reinen Kupfers, nicht aber an der des Antimons."

Herr Guertler deutet danach nicht einmal an, daß Kamensky selbst auf Grund seiner Versuche auf eine Verbindung von der Formel $SbCu_4$ an Stelle von $SbCu_3$ geschlossen hat.

Ich muß es dem Urteil des Lesers überlassen, ob er nach diesen beiden Proben die Ausführungen des Herrn Guertler für vertrauenswürdig hält. Meiner Ansicht nach muß in den beiden obigen Fällen die Art und Weise, wie Herr Guertler das vorhandene experimentelle Material verarbeitet, mindestens als leichtfertig bezeichnet werden. Herr Guertler sucht die Sache allerdings so darzustellen, als ob derartige Ausstellungen sich auf Einzelheiten von untergeordneter Bedeutung bezögen und beschuldigt denjenigen, der sie macht, eines „Mangels an Logik oder Objektivität". Wenn Herr Guertler die oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten zuerst ausgesprochen hätte, könnte man ihm vielleicht recht geben. Das ist jedoch, wie erwähnt, nicht der Fall, vielmehr war die einzige Aufgabe, die Herrn Guertler übrig blieb, die, die Le Chatelierschen Regeln an der Hand des inzwischen angewachsenen Tatsachenmaterials einer Nachprüfung zu unterziehen. In solchen Fällen muß man aber von dem betreffenden Nachprüfer in erster Linie Zuverlässigkeit und Gewissenhaftigkeit verlangen.

Auf einen gegen meine Person gerichteten Angriff des Herrn Guertler gehe ich nicht ein. Ich halte dieses schon aus dem Grunde für unnötig, weil durch obige Auseinandersetzungen die Art und Weise, wie Herr Guertler gegen seine Arbeiten erhobene sachliche Einwendungen zu entkräften sucht, genügend gekennzeichnet erscheint.

Gießen, den 6. Juli 1908.

(Eingegangen 7. Juli 1908.)

1) Zeitschr. für anorg. Chemie **54**, 88. Fig. 13, 1907.
2) Zeitschr. für anorg. Chemie **51**, 418, 1906.
3) Kamensky, Phil. Mag. (5) **17**, 270, 1884.
4) Landolt-Börnsteins Phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl. S. 300, 1905.
5) Zeitschr. für anorg. Chemie **51**, 420, 1906.

VORTRÄGE UND REDEN.

Über die Stetigkeit der Entwicklung der physikalischen Kenntnisse.[1])

Von E. Gerland.

Wenn man gebildete Laien über die Art fragt, wie sich unsere physikalischen Kenntnisse entwickelt haben mögen, so wird man in der Regel die Antwort erhalten, der oder jener Forscher habe dieses oder jenes Gesetz gefunden, jene Hypothese aufgestellt, jenen Apparat erdacht. Vielleicht erfahren wir, daß Galilei es gewesen sei, dessen kühne Forschung die Nacht des Mittelalters mit Strahlen jenes Lichtes von neuem erhellt habe, das einst Aristoteles und Archimedes in die Welt brachten, wir vernehmen, daß Newtons Gravitationsgesetz aufgedeckt habe, was die Welt im Innersten zusammenhält, daß so wichtige Apparate, wie die Luftpumpe und die Dampfmaschine von Otto von Guericke und Denis Papin erfunden seien. Aber von der Art, wie diese Forscher zu ihren Ergebnissen gekommen sind, werden wir schwerlich etwas hören. Im Grunde kann uns dies nicht verwundern; denn

1) Vortrag, gehalten auf dem internationalen Kongreß für historische Wissenschaften vom 6.—12. August 1908 zu Berlin.

die Lehrbücher, aus denen unsere Gewährsmänner ihre physikalischen Kenntnisse schöpften, fassen naturgemäß nur den Inhalt der physikalischen Lehren ins Auge; wie sich dieselben entwickelten, hat für sie, wenn überhaupt, dann doch nur in zweiter Linie Bedeutung. Die Teilnahme an der Geschichte der Physik ist aber neuerdings eine immer regere geworden, wie sie an der Geschichte verwandter Wissenschaften, der Chemie, der Mathematik oder der Heilkunde es längst war, obwohl jene bereits seit Priestley über ausführliche Darstellungen der Geschichte einzelner physikalischer Lehren verfügte, obwohl Joh. Karl Fischer bereits im Anfange des vorigen Jahrhunderts die erste umfassende Geschichte der Physik herausgegeben hatte.

Als man sich dann darauf besann, daß auch ihr das Kennzeichen aller Historie, die Stetigkeit des Fortschreitens innewohnen müsse, ergab sich das Unzureichende der geschilderten Anschauungen. Fand man doch, daß sie noch Lücken genug in unsern Kenntnissen klaffen ließ, und es galt nun, diese vor allen Dingen auszufüllen. Das aber war auf zweierlei Weise möglich. Entweder machte man sich mit dem Inhalt neu aufgefundener Urkunden bekannt und ergänzte aus ihnen bereits vorhandenes Wissen, oder man beschäftigte sich eingehender mit längst zugänglichen und deutete schon öfters Gelesenes in mehr angemessener Weise. Es sei erlaubt, für beide Verfahrungsweisen einige Beispiele anzuführen, die zu zeigen geeignet sind, wie Zweifel gehoben, Dunkelheiten aufgehellt werden konnten.

Es ist noch nicht allzulange her, daß Forscher, wie Maxwell[1]), Buttmann[2]) u. a. dem Altertum das Verdienst zuerkannten, an der Feuerspritze den Windkessel angebracht zu haben, obwohl die Beschreibung des Apparates, die Vitruv gibt, nicht ohne Zwang in solcher Weise zu deuten ist. Eine gelegentliche Bemerkung in einem Briefe Leibnizens an Papin[3]) und eine von Magirus[4]) aufgefundene Ankündigung der neuen Maschine vom Jahre 1665 ergaben aber als denjenigen, der diese wichtige Verbesserung an dem nützlichen Apparat anbrachte, den Nürnberger Zirkelschmidt Hans Hautsch und als Jahr der Erfindung 1654. Die Beschreibung einer antiken bei Civita vecchia ausgegrabenen Pumpe, die man Visconti[5]) verdankt, erlaubte die vielfach dunkle Beschreibung des Vitruv verständlich zu machen und den Beweis zu führen, daß man noch zu Zeiten des Antoninus Pius Feuerspritzen mit Windkessel nicht kannte.

Den Plan, die Spannkraft der Verbrennungsgase in der Huygensschen Pulvermaschine, der ersten atmosphärischen Maschine, durch die des Wasserdampfes zu ersetzen, hat man bis in die neueste Zeit als von Papin ausgehend angenommen.[1]) Die nachgelassenen Schriften von Huygens, deren ersten zehn Bände der Forschung jetzt zugänglich gemacht worden sind, lassen dagegen erkennen, daß dieses Verdienst dem großen Holländer zukommt.[2]) Führt er doch unter den Aufgaben, die der Pariser Akademie der Wissenschaften, zu deren ersten Mitgliedern er gehörte, zur Bearbeitung vorgelegt werden sollten, an: „Examiner la force de la poudre à canon en l'enfermant en petite quantitè dans une boiste de fer ou de cuivre fort espoisse" und „Examiner de mesme facon la force de l'eau rarefiè par le feu".

Man hat lange geglaubt, der Vorschlag, den Siedepunkt des Wassers als einen der festen Punkte des Thermometers zu nehmen, rühre von Renaldini her, der ihn 1694 gemacht habe[3]), bis man die folgende Stelle fand in einem Briefe, den Huygens[4]) am 2. Januar 1665 an Moray geschrieben hat. „Il seroit bon", heißt es darin, „de songer a une mesure universelle et determinee du froid et du chaud; en faisant premierement que la capacitè de la boule eut une certaine proportion a celle du tuyau, et puis prenant pour commencement le degrè de chaud de l'eau bouillante, a fin que sans envoier de thermometres l'on peut se communiquer les degrez du chaud et du froid, qu'on auroit trouué dans les experiences et les consigner a la posteritè". Moray war Mitglied der Royal Society; indem Huygens ihm die Mitteilung machte, offenbar zu dem Zweck, sie jener Gesellschaft vorzulegen, übergab er sie in einer der zu seiner Zeit üblichen Form der Öffentlichkeit und hat also wohlbegründeten Anspruch auf die Priorität jenes Vorschlags.

Daß der englische Hydrographer Robert Norman die Beobachtung der Inklination der Magnetnadel als der erste in seiner 1581 erschienenen Schrift „The newe Attractive" öffentlich bekannt gemacht hat, hat ihm den Ruhm der Entdeckung dieser Tatsache einge-

1) Handbook to the Special Loan Collection of Scientific Apparatus 1876. London 1876, S. 87.
2) Buttmann, Abh. d. hist.-philol. Klasse der Akad. d. Wissenschaften in Berlin. 1804—1811, S. 133.
3) Gerland, Leibnizens und Huygens Briefwechsel mit Papin. Berlin 1881, S. 373.
4) Magirus, Das Feuerlöschwesen in allen seinen Teilen. Ulm 1877, S. 451.
5) Visconti, Giornale de la Letteratura Italiana. Mantova 1795, V, S. 303.

1) Gerland und Traumüller, Geschichte der physikalischen Experimentierkunst. Leipzig 1899, S. 228.
2) Huygens, Oeuvres complètes, T. VI. La Haye 1895, S. 95.
3) Poggendorff, Geschichte der Physik. Leipzig 1879, S. 385.
4) Huygens, Oeuvres complètes, T. V. La Haye 1893, S. 188.

tragen. Als aber im vorigen Jahrhundert der am 4. März 1544 an den Herzog Albrecht von Preußen von dem Nürnberger Vikar und Mechaniker Georg Hartmann gerichtete Brief zum Vorschein kam und 1831 von Voigt in den Druck gegeben wurde, fand man darin bereits die Beobachtung der Neigung der Nadel. Wenn nun auch Norman der Ruhm seiner Entdeckung blieb, und der größere ihm zugesprochen werden mußte, daß er zuerst den wahren Wert des Inklinationswinkels zu bestimmen gelehrt hatte, so mußte doch nunmehr der der ersten Entdeckung Hartmann zuerkannt werden.

So konnte die Auffindung neuer Quellen manche früher als zutreffend angenommene Anschauung berichtigen, in höherem Maße leistete dies das eingehende Studium längst bekannter, aber keineswegs genügend benutzter. In seiner eben in deutscher Übersetzung erschienenen trefflichen Schilderung der modernen Physik nennt L. Poincaré[1]) Gay Lussac folgend Charles als den Entdecker jenes berühmten Gesetzes, wonach die Volumina der Gase bei konstantem Druck sich wie ihre absoluten Temperaturen verhalten. Und doch ist diese Entdeckung 100 Jahre vor Charles gemacht und findet sich zuerst mitgeteilt in einer Arbeit Amontons', die in der Histoire de l'Académie Royale des Sciences von 1702 abgedruckt worden ist. Dort spricht sich der Pariser Akademiker dahin aus[2]), „que de masses inégales d'air chargées de poids égaux augmentoient également la force de leur ressort par des degrez de chaleur égaux". Was er aber unter Wärmegrad verstanden wissen will, erklärt er in der Histoire von 1703[3]). „Les degrés de chaleur c'est à dire la quantité des pouces et des lignes en hauteur de Mercure que la chaleur fait soutenir au ressort de l'air; d'où il paroît que l'extrême froid de ce Thermometre seroit celui qui réduiroit l'air à ne soûtenir aucune charge par son ressort, cequi seroit un degré de froid beaucoup plus considerable que celui que nous tenons pour tres-froid", so daß wir hier auch zum ersten Male den Begriff des absoluten Nullpunktes der Temperatur festgestellt sehen. Beachtung fand Amontons' Arbeit im vorvorigen Jahrhundert wohl nicht, weil man sie nicht verstand, im vorigen, weil sie vergessen war. Nur der Baurat Friedrichs des Großen, Lambert[4]), der in seiner Pyrometrie 1779 selbständig zu jenem Begriffe kam, wußte sie nach ihrer Bedeutung voll zu würdigen. Es könne, sagt er, Amontons sich auf seine Arbeit recht viel zugute halten, die vielleicht deswegen, weil sie zu schön und sehr wahr sei, Ungläubige vor sich gefunden habe. „In der absoluten Kälte", so lautet seine Definition des absoluten Nullpunktes, „fällt die Luft so dicht zusammen, bis sich ihre Teilchen durchaus berühren, oder bis sie, so zu reden, wasserdicht wird". Ist hier nicht die nämliche Anschauung ausgesprochen, von der neuerdings van der Waals bei der allgemeineren Fassung des Boyleschen Gesetzes ausging?

Aber das Boylesche Gesetz selbst! Wie lange ist es her, daß man es nach seinem Urheber nennt! Bis dahin ging es unter dem Namen des Mariotteschen, und wenn man auch annehmen muß, daß es Mariotte selbständig fand, so hat er es doch viel später veröffentlicht[1]), wie der große englische Chemiker, nach welchem es demnach mit größerem Rechte benannt wird. Indessen wird es diesem auch von anderer Seite streitig gemacht. Nicht er, so liest man in den auf die Geschichte der Physik eingehenden Werken, sondern sein Schüler Townley habe nach des Lehrers eigenem Geständnis dem Gesetz die Fassung gegeben, unter der wir es jetzt kennen. Sieht man aber die Stelle in Boyles[2]) „Defense of the doctrine touching spring and weight of the air" genauer an, so folgt daraus nur, daß Townley die Absicht gehabt hat, die Versuche Boyles auch auf verdünnte Luft auszudehnen und daß die höfliche und anerkennende Art, mit der sich dieser über jenen ausspricht, Ursache des Mißverständnisses geworden ist.

Ich habe geglaubt, mir diese Abschweifung von meinem eigentlichen Thema erlauben zu sollen, um darauf hinzuweisen, wie die erneute Durchsicht auch der oft benutzten Werke älterer Schriftsteller immer noch zu neuen Ergebnissen führen kann. Dafür aber liegen auch andere Beispiele von größter Bedeutung vor. Konnten doch aus Keplers Schriften Günther[3]), Laßwitz[4]) u. a. zeigen, wie nahe der Entdecker der elliptischen Planetenbahnen der Aufstellung des Gravitationsgesetzes gekommen war, indem er annahm, daß die Schwere proportional den Stoffmengen der aufeinander wirkenden Massenteilchen sei. Aber er ließ sie nach Art zweier Magneten aufeinander wirken. „Diese Frag' erörtere ich", sagt er[5]), „mit dem Exempel zweier ungleicher Magneten; man lege sie in kleine gleiche Schifflein, lasse sie in einem

1) Poincaré, Die moderne Physik. Deutsch von Brahn. Leipzig 1908, S. 4.
2) Histoire de l'Académie Royale des Sciences. Anno 1703. Paris 1705, S. 156.
3) Ebenda S. 52.
4) Lambert, Pyrometrie. Berlin 1779, S. 29.

1) Mariotte, Essai sur la nature de l'air. Paris 1676.
2) Boyle. London 1662. In der lateinischen Amsterdamer Ausgabe von 1669, S. 104.
3) Günther, Kepler und der tellurisch-kosmische Magnetismus.
4) Laßwitz, Geschichte der Atomistik, Bd. II. Hamburg und Leipzig 1890, S. 547, Note.
5) Keplerі opera omnia Ed. Frisch, Bd. VII, S. 749.

weiten Geschirr umherschwimmen, sie werden einander entgegenschiffen, der schwächere wird viel, der stärkere wenig fürsetzen." Indem er dann mit Gilbert annimmt, daß von diesen Magneten Ausflüsse ausgehen, welche wie Fasern angreifen, daß aber solche auch von der Sonne ihren Ursprung nehmen, welche in der Ebene der Erdbahn wirken, so entschied er sich nicht für eine umgekehrt dem Quadrate der Entfernung wirkende Kraft, sondern für ein anderes ihre Wirkung regelndes Gesetz, obgleich er das Licht, dessen Abnahme mit dem Quadrat der Entfernung ihm wohl bekannt war, ebenfalls für einen solchen Ausfluß hielt, und überließ es damit Newton, durch Ausdehnung dieser Kraftwirkung auf den Raum das Gravitationsgesetz aufzustellen.

Es liegt in der Natur der Sache, daß sich die Lücken unserer geschichtlich-physikalischen Kenntnisse um so sicherer ausfüllen lassen, je näher sie der neueren Zeit liegen, für je mehr dazu geeignetes Material der Buchdruck gesorgt hat. Für die dunkeln Zeiten des Altertums und des Mittelalters hängt es von dem meist nur zufälligen Funde noch unbekannter Handschriften und deren Benutzung ab, ob bisher für richtig gehaltene Anschauungen durch andere ersetzt werden müssen. Deshalb pflegen solche Funde von der größten Wichtigkeit zu sein und haben u. a. dazu geführt, an die Stelle des gewohnten Bildes des bisher in einsamer, unvorbereiteter Größe thronenden Forschers, der an der Grenze der modernen Zeit steht, des Bildes der Leistungen Galileis ein wesentlich anderes zu setzen. Bleibt ihm auch der Ruhm, der Scholastik siegreich entgegengetreten zu sein und für seine Überzeugung gelitten zu haben, so haben doch Wohlwill[1]), v. Gebler[2]), Favaro[3]) u. a. nachgewiesen, daß er im Widerspruch mit der Überlieferung die Lehre von der Bewegung der Erde widerrufen hat, konnte der Erstgenannte zeigen, daß er keineswegs, wie Viviani glauben machen will, bereits als junger Professor in Pisa der herrschenden Lehre den Krieg erklärt habe.[4]) Namentlich aber gelang es nachzuweisen, daß sich Galilei auf Vorgänger stützen konnte. Damit hat sich das prophetische Wort Dührings[5]), daß man ganz gewiß nicht die neue Gattung des Wissens, als deren Vertreter zuerst Galilei auftritt, einem einzelnen Manne zu verdanken habe, bewahrheitet. Schon Leonardo da Vinci hat eine Reihe der mechanischen Probleme in ähnlicher Weise behandelt, wie später Galilei, und es ist im Gegensatz zu früheren Ansichten erwiesen, daß diesem die Manuskripte des großen Künstlers zugänglich gewesen sind. Aber auch Leonardo bildete zum Teil Ideen weiter aus, die ihm bereits überliefert worden waren.

So hat Wohlwill[1]) zeigen können, daß die früheste Zurückweisung der aristotelischen Lehre Erhaltung der Bewegung durch die Vermittlung der mitbewegten Luft nicht bei Galilei oder Leonardo, sondern bereits bei Johannes Philoponus, auch Grammaticus genannt, im Anfange des 6. Jahrhunderts gefunden wird. „Ich aber behaupte", entgegnet der Alexandriner nach Wohlwills Übersetzung dem Aristoteles, „daß wie du, der den Stoß der Luft als Ursache der naturwidrigen Bewegung bezeichnet, sagst, daß der bewegte Körper so lange bewegt wird, bis die der Luft von dem ursprünglich Stoßenden eingegebene bewegende Kraft vernichtet ist, daß so offenbar auch, wenn etwas im Leeren naturwidrig bewegt würde, es so lange bewegt wird, bis die ihm von dem ursprünglich Stoßenden eingegebene bewegende Kraft völlig schwach geworden ist". Nicht bei Galilei, sondern bei Philoponus ist deshalb der Ausgangspunkt der Folgerungen zu suchen, die zum Beharrungsgesetz führten, wie es Galileis beide Schüler Cavalieri in seinem 1632 erschienenen „Lo specchio ustorio une", noch schärfer Baliani in einem am 19. August 1639 an den Meister gerichteten Brief aussprach, indem er nach Wohlwills Übersetzung[2]) sagte, „daß ein jeder Geschwindigkeitsgrad dem bewegten Körper von Natur eingeprägt ist". Von Newton ist also das Beharrungsgesetz keineswegs zuerst aufgestellt, so häufig auch man dies zu lesen bekommt.

Auch den Begriff des Momentes hat Galilei nicht als erster entwickelt, er hat ihn, wenn auch noch nicht in voller Durchbildung, doch in genügender Deutlichkeit vorgefunden. Er stammt nach Duhem[3]) aus dem 13. Jahrhundert und rührt wahrscheinlich von Jordanus Nemorarius her. Wahrscheinlich! Denn in den uns erhaltenen Manuskripten der diesem Forscher zugeschriebenen Schrift „De ponderositate" sind bei Jordanus vorkommende Fehler verbessert, sind seine Ideen verallgemeinert; deshalb möchte sie Duhem einem jüngeren Forscher zuschreiben, dessen Namen uns freilich nicht bekannt sei, und den er deshalb nur als Vorgänger Leonardos aufführt. Rührt nun auch die erste Konzeption des Begriffs des

1) Wohlwill, Der Inquisitionsprozeß des Galileo Galilei. Berlin 1870.
2) v. Gebler, Die Akten des Galileischen Prozesses. Stuttgart 1877.
3) Favaro, Il Processo di Galileo. Firenze 1902.
4) Wohlwill, Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. 1905, IV. Jahrg., S. 230.
5) Dühring, Kritische Geschichte der Mechanik, 3. Aufl. Leipzig 1887, S. 11.

1) Wohlwill, diese Zeitschrift **7**, 25, 1906.
2) Wohlwill, Zeitschrift für Völkerpsychologie und Sprachwissenschaft, Bd. XV, S. 134 und 351.
3) Duhem, Les origines de la Statique. Paris 1905, S. 134.

Momentes nicht von Galilei her, so gehört ihm dessen Bezeichnung. Nemorarius nennt ihn „gravitas secundum situs".

Es wird wohl kaum der Rechtfertigung bedürfen, wenn ich auf Beispiele aus der neueren Zeit nicht näher eingehe, so verlockend dies namentlich auf elektrischem Gebiete sein würde. Man denke an die Erfindung der Elektrisiermaschine, der Verstärkungsflasche, die 1745 zuerst durch den Hofgerichtspräsidenten von Kleist angegeben, von Krüger bereits 1746 in seiner „Geschichte der Erde", durch den Druck bekannt gemacht worden war, und doch auf Grund der 1751 erfolgten Mitteilung des Versuchs von Cunaeus und Musschenbroek an die Pariser Akademie durch Nollet die Leidner Flasche genannt wurde[1]), der Arbeiten Ritters über Elektrolyse, auf die Ostwald neuerdings wieder hingewiesen hat, um nur einiges anzuführen.[2])

Dagegen sei es gestattet darauf aufmerksam zu machen, daß auch in den übrigen Naturwissenschaften die nämliche Stetigkeit in der Entwicklung auftritt, wie in der Geschichte der Physik. Wer wäre nicht der Ansicht, daß das Sexualsystem, welches zuerst eine genaue Einteilung der Pflanzen ermöglichte, von Linné und nur von Linné aufgestellt sei. Und doch belehrt uns die Festschrift, die Junk[3]) zum 200. Geburtstage des berühmten Schweden, „größten Naturforscher aller Zeiten" wie ihn Leunis[4]) nennt, herausgab, daß bereits vor ihm Vaillant die Aufmerksamkeit der Botaniker auf die Geschlechtsorgane der Pflanzen als Grundlage ihrer Einteilung gelenkt und dadurch in Linné den Vorsatz erweckt hatte, nach dem Muster des von seinem Freund Artedi (Arctaedius) aufgestellten ichthyologischen Systems ein ebensolches allgemeines, welches auch die Pflanzenwelt umfassen sollte, auszuarbeiten. Und soll ich hier noch des Anteils gedenken, den Charles Darwins Großvater, Erasmus Darwin, dann aber auch Goethe und Lamarck an der Entwicklung der Evolutionstheorie des Enkels genommen haben? Nach den ausführlichen Darlegungen von May dürfte dies wohl nicht mehr nötig sein.[5])

Nun aber befinden sich in der stetigen Entwicklung der Physik Lücken, die sich über Jahrhunderte erstrecken, ohne daß geschriebene oder gedruckte Urkunden zu ihrer Ausfüllung uns zur Verfügung ständen. Es ist bezeichnend, daß wir solchen Lücken namentlich bei der Betrachtung der Apparate begegnen, die handwerksmäßig dargestellt werden konnten. Das aber legt die Vermutung nahe, daß hier keine Urkunden fehlen, sondern daß die vorhandenen nur anderer Art sind als die, welche uns gewöhnlich entgegentreten. Es sind die Apparate selbst, welche für die im Laufe der Zeiten an ihnen angebrachten Verbesserungen Zeugnis ablegen! Ihre Verfertiger, intelligente Arbeiter, die der Schöpfer der wissenschaftlichen Maschinenlehre Redtenbacher vor andern zu Erfindungen befähigt hielt, brachten Verbesserungen oft in unscheinbarer Art an ihren Arbeiten an, bis deren Anhäufung mit der Zeit einen wesentlich neuen Apparat lieferte. Nur in seltenen Fällen griffen sie auch gelegentlich zur Feder, wie der Uhrmacher des Landgrafen Wilhelms IV. von Hessen-Kassel, Jost Burgi, die beiden römischen Mechaniker Campani, die Inhaber mechanischer Werkstätten in Nürnberg, Regiomontan, Werner, Hartmann, Prätorius u. a. Der bei weitem größte Teil dieser Männer von der Feile und der Drehbank aber hinterließ uns die Früchte seiner geistigen Arbeit eben nur in dem Werk seiner Hände, und oft genug sind wir deshalb nicht in der Lage, die Namen derer festzustellen, denen auch die Wissenschaft zu Danke verpflichtet ist.

Gibt man zu, wie es in der Natur der Sache wohl begründet ist, daß je einfacher ein viel gebrauchter, also handwerksmäßig hergestellter Apparat ist, ein um so höheres Alter ihm zugeschrieben werden muß, dann wird man hinsichtlich der im 13. oder 14. Jahrhundert in Gebrauch genommenen Räderuhren mit Horizontalpendel der Ansicht Berthouds zustimmen, daß sie nicht die Erfindung eines Einzigen sein können, sondern daß sie ein Ergebnis mehrerer vorhergehender geringerer Erfindungen seien, die zum Teil wenigstens sehr alten Zeiten angehören mögen. In der Tat ist die Übertragung des Antriebes durch das Gewicht mittelst der Hemmung auf das Horizontalpendel der alten Turm- oder Tafeluhren eine überaus schöne Erfindung, zu deren voller Bewunderung wir nur deshalb nicht kommen, weil sie uns zu alltäglich geworden ist. Ihr gegenüber würde Huygens' Ersetzung des Horizontalpendels durch das isochron schwingende senkrechte, weil zu naheliegend, wenig verdienstlich erscheinen, wenn nicht erfahrungsgemäß das Nächstliegende das am schwersten Aufzufindende wäre. Es müßte Befremden erregen, wenn der Entdecker des Isochronismus der Pendelschwingungen, wenn Galilei nicht auch eine Pendeluhr angegeben hätte, da er ja doch das Pendel zu astronomischen Zeitbestimmungen benutzte. Ich glaube nachgewiesen zu haben[1]), daß der

1) Feldhaus, Die Erfindung der elektrischen Verstärkungsflasche. Heidelberg 1903.
2) Ostwald, Elektrochemie. Leipzig 1906, S. 111 ff.
3) W. Junk, Carl von Linné, Festschrift. Leipzig 1908, S. 4.
4) J. Leunis, Synopsis der Pflanzenkunde, 2. Aufl., 1. Abt. Hannover 1877, S. XLI.
5) Am 7. Aug. hatte Prof. May aus Tübingen über „Lamarck und Darwin" gesprochen.

1) Gerland, Bibliotheca mathematica 1904, III. Folge, 5. Bd., S. 234.

Apparat, den der erblindete Greis seinem Sohne Vincentio und seinem Schüler Viviani diktierte, wirklich eine Pendeluhr war, wenn man ihn auch immer wieder als Zählwerk deutete. Daß die Erfindung Galileis niemals zur Anwendung kam, während die von Huygens sich bald an allen vorhandenen Uhren vorfand, erklärt sich auf das vollständigste durch den Umstand, daß Galilei das Uhrwerk am Pendel, Huygens das Pendel am Uhrwerk anbrachte.

Auf die Frage, wo die Uhrmacher lebten, welche die Uhr mit Horizontalpendel bereits auf den hohen Grad der Vollkommenheit brachten, auf dem sie Huygens fand, muß ich freilich die Antwort schuldig bleiben. Die spärlichen Nachrichten weisen auf Italien, die Schweiz und Deutschland hin. Für Italien spricht der Umstand, daß schon Dante eine solche Uhr erwähnt, für die Schweiz, daß die 1348 in Dover Castle aufgestellte Turmuhr, die sich noch im Kensington-Museum befindet, schweizer Fabrikat war — auch war Burgi ein Schweizer —, für Deutschland, daß als Erfinder solcher Uhren lange Zeit der Deutsche Heinrich von Wiek (De Vico) galt, von welchem freilich nur feststeht, daß er dem Könige Karl V. von Frankreich eine Räderuhr aufstellte. Wahrscheinlich wurden sie in allen drei Ländern verfertigt.

Turm- und Tafeluhren waren dem wachsenden Bedürfnis nach einigermaßen genauer Zeitbestimmung entgegengekommen, sie hatten das weitere nach Taschenuhren gesteigert. Solche besaß man freilich nachweislich bereits seit der Mitte des 15. Jahrhunderts[1]), aber es waren kleine Sonnenuhren, deren Brauchbarkeit demnach vom Wetter abhing. So war es denn ein wesentlicher Fortschritt, als in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts der Nürnberger Uhrmacher und Schlosser Peter Henlein (fälschlich Hele genannt) mit dem ersten Nürnberger Ei hervortrat, als dessen Kraftquelle er eine gespannte Feder benutzt haben soll, und das Denkmal, welches man ihm vor kurzem in seiner Vaterstadt gesetzt hat, hat er wohlverdient. Dagegen sind jene Sonnenuhren für die Geschichte des Kompasses von größter Wichtigkeit geworden. Denn mit Hilfe einer Kompaßnadel mußten sie in den Meridian gestellt werden, eine Notwendigkeit, die ihnen den Namen der „Sonnenkompasse" eingetragen hat. Die Benutzung der Magnetnadel zur Bestimmung der Himmelsgegenden geht wahrscheinlich in frühe Zeiten zurück. Den wertvollen Arbeiten Wiedemanns und Hellmanns zufolge treten aber sichere Nachrichten über diese Anwendung erst im 12. Jahrhundert auf. Ihnen folgt eine Lücke in der Überlieferung von etwa 300 Jahren, die erst 1540 durch die Chorographie des Joachim von Lauchen mit dem Beinamen des Rheticus und den bereits erwähnten 1544 geschriebenen Brief Hartmanns an den Herzog von Preußen geschlossen ist. Sind auch beide Schriften erst im vorigen Jahrhundert gedruckt worden, so klären sie uns doch über den Standpunkt der Kenntnisse, die man damals in Deutschland von den Eigenschaften der Magnetnadel hatte, auf.

Während die älteren Beschreibungen des Kompasses nur das Magnetisieren der Nadel durch Berühren, mit oder durch regelloses Wetzen an dem Magnetstein, oder durch dessen Hin- und Herbewegen in der Nähe der meist schwimmenden Nadel kennen, so wird nunmehr die Magnetisierungsmethode des einfachen Striches und die Aufhängung der Nadel mit Hütchen und Spitze beschrieben. Da sich dabei der Rheticus auf die Sonnenkompasse beruft, deren Verfertigung in den Sitzen des Kunstgewerbes der damaligen Zeit, in Nürnberg, Augsburg usw. von der Zunft der Kompaßmacher betrieben wurde, so müssen diese kleinen Instrumentchen als die Urkunden angesprochen werden, die geeignet sind, die 300jährige Lücke auszufüllen. Den Kompaßmachern verdankt man also jene verbesserte Methode der Magnetisierung und die zweckmäßigere Art der Aufhängung. Die Sonnenkompasse lehren uns aber mehr! Nach Hellmann unterschied man zwischen den flandrischen und den genueser Bussolen; bei diesen wurde die Nadel auf die Nordsüdlinie, bei jenen auf eine Linie, deren Nordhälfte vom Meridian um 11° nach Osten abwich, eingestellt. Da nun in jener Zeit die Deklination oder Mißweisung der Magnetnadel in Genua 0°, in Flandern aber nachweislich $11\frac{1}{4}$° östlich betrug, so haben flandrische Seeleute sie lange vor Columbus entdeckt. Bei dem regen Handelsverkehr zwischen Nürnberg und den Niederlanden wird sie dann den Kompaßmachern bekannt geworden sein. Daß sie in Nürnberg einen anderen Wert hatte, entging ihnen freilich, woraus den wissenschaftlich nicht geschulten Handwerkern ein Vorwurf schwerlich gemacht werden kann. Wie bedeutend der Fortschritt war, den man ihnen und den Seeleuten verdankte, ergibt sich daraus, daß Gilbert erst 1600 wohl selbständig auf die Methode der Magnetisierung der Nadel durch den einfachen Strich kam[1]), während er und Norman ihre Nadeln noch mittelst der erwähnten früher angewendeten Methoden magnetisierten. Die Arbeiten jener Handwerker lassen also auch die Entwicklung des Kompasses, indem sie jene 300jährige Lücke ausfüllen, als stetig erscheinen.

1) Hellmann, Meteorologische Zeitschrift 1900, Bd. 23, S. 146.

1) Gilbert, De Magnete. Londini 1600. Lib. III. Cap. 17, S. 150.

Wenn man von den Verdiensten der Handwerker um den Fortschritt der Physik spricht, so wird jedem auch sofort die Erfindung des Fernrohres durch holländische Brillenmacher einfallen. Der Zufall sollte dabei seine Hand im Spiele gehabt kaben, aber jeder weiß auch, daß die Erfindungsgeschichte aus einer Reihe schlecht beglaubigter und nicht immer miteinander in Einklang zu bringender Anekdoten besteht. Meist gilt der Middelburger Brillenmacher Zacharias Janssen als Erfinder des Instrumentes, der 1590 bald das Mikroskop, bald das Fernrohr erfunden haben soll. In die herrschende Verwirrung scheint nun eine Tagebuchnotiz Beeckmanns, die in neuester Zeit de Waard[1]) mitgeteilt hat, Klarheit zu schaffen geeignet zu sein. Beeckmann, der Freund des Des Cartes, war ein geborener Middelburger und starb 1637 als Rektor der lateinischen Schule in Dordrecht. Da er sich für die Herstellung von Fernrohren sehr interessierte, hatte er sich wohl seit 1622 von Zacharias Janssens Sohn, Johannes Zachariassen, der damals bereits die väterliche Werkstatt übernommen hatte, Linsen schleifen lassen, und war dadurch mit ihm genauer bekannt geworden. Im Juni des Jahres 1634 schrieb er nun in sein Tagebuch, dessen Veröffentlichung bevorsteht[2]): „Johannes Sacharias sagt, daß sein Vater das erste Fernrohr hierzulande im Jahre 1604 nach dem eines Italieners machte, worauf stand 1590". Dadurch erhielt die Jahreszahl 1590 eine bestimmtere Bedeutung wie bisher, denn die Angabe, daß Janssen damals das Mikroskop erfunden habe, war nur ein Notbehelf, da es feststand, daß er so früh Fernrohre noch nicht gebaut hatte. Daß man aber schon um 1590 in Italien Fernrohre haben konnte, wird durch die briefliche Mitteilung des Florentiner Philosophen und Astronomen Raffael Gualterotti wohl gestützt, der 1610 nach Kenntnisnahme des Nuncius Sidereus an dessen Verfasser schrieb, daß er bereits 1598 ein Fernrohr nach Angabe eines italienischen Kriegsmannes zusammengestellt habe. Da wir nun wissen, daß in damaliger Zeit italienische Kriegsleute und Glasarbeiter öfters nach Middelburg kamen, so hat die Notiz Beeckmanns nichts Unwahrscheinliches. Unter den italienischen Optikern der letzten Hälfte des 16. Jahrhunderts müßte man also den Erfinder des Fernrohres suchen, und so wäre auch hier die Lücke in unserer Kenntnis dadurch entstanden, daß die Handwerker eben nur ihre Werke für sich reden ließen. Auffallend, wenn auch nicht unerklärlich, erscheint es freilich, daß Galilei, der sich doch sogleich für die holländische Erfindung sehr interessierte, von der italienischen erst soviel später etwas erfahren zu haben scheint.

Die vorgeführten Beispiele lassen die Aussprüche Berthouds und Dührings allgemeiner fassen, in der Weise, wie es bereits vor Jahren Favaro, neuerdings Poincaré[1]) getan haben. Die Erfindungen sind nie das Werk eines Einzelnen, sie sind das Ergebnis der Anstrengungen zahlreicher Mitarbeiter, die einander bisweilen gar nicht kennen, die Frucht mühsamer Arbeit, die oft im Dunkel bleibt. Dieses Dunkel aufzuhellen aber ist eine der dankbarsten Aufgaben historischer Forschung. Sie hat wahrlich nicht zu fürchten, durch solche Ergebnisse dem wohlverdienten Ruhme der großen Forscher zu nahe zu treten. Denn nicht in der Erfindung selbst liegt deren eigentliches Verdienst, sondern vielmehr in deren Nutzbarmachung. Hätte Newton nur das Gravitationsgesetz ausgesprochen, so wäre der Fortschritt über Kepler, den man ihm zu danken hätte, nur unbedeutend. Indem er aber darauf eine Mechanik des Himmels gründete, erweiterte er den menschlichen Gesichtskreis in bis dahin ungeahnter Weise. Der Ersatz des Pulvers in der Pulvermaschine durch Wasser hätte Papin nicht zum Erfinder der Dampfmaschine gemacht. Das tat erst die große Zahl von Versuchen, welche die Ausgangspunkte für die Anwendungen der Dampfkraft wurden, die das Leben der Kulturvölker völlig umgestalten sollten. Und verhält es sich mit Otto von Guericke anders? Lange vor ihm hatte Pascal[2]) den Stiefel einer Wasserpumpe oder einer Spritze benutzt, um einen luftleeren Raum herzustellen. Des Magdeburger Bürgermeisters Verdienst besteht in dem erschöpfenden und vorurteilsfreien Studium eines solchen Raumes, das ihn von einer ganz andern Seite zur Erkenntnis des Gewichtes und demgemäß des Druckes der Luft führte, als von welcher Torricelli dazu gelangt war. So führt eine jede Ergänzung unserer Erkenntnis vom Fortschreiten der Naturwissenschaft in der Zeit zu einer gerechteren Würdigung der Urheber dieses Fortschreitens, die Stetigkeit in ihrer Entwicklung aber, die sich dabei ergibt, immer mehr zu erreichen, ist eine der vornehmsten Aufgaben der naturwissenschaftlich-geschichtlichen Forschung.

1) De Waard, De Uitvinding der Verrekykers. Rotterdam 1906.
2) Nach meiner Übersetzung aus dem Holländischen.

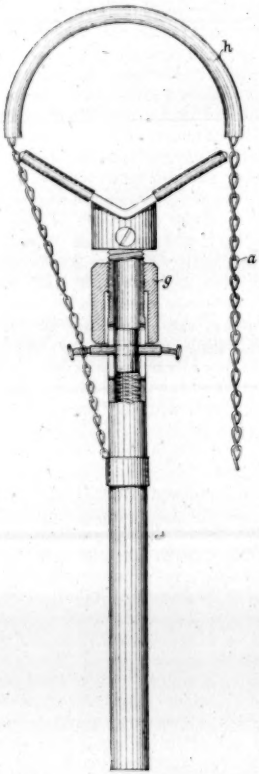
1) Poincaré, Die moderne Physik. Deutsch von Brahn. Leipzig 1908, S. 164.
2) Pascal, Nouvelles Experiences touchant le vuide. 1647, 1. Oeuvres, Tome IV. A la Haye 1779, S. 57.

(Eingegangen 15. August 1908.)

Praktische Ecke.

Eine Bandklemme.

Die in nachstehender Figur abgebildete Klemme hält mittels einer durch die Schraube *g* spannbaren und mit Gummischlauch *h* überzogenen Kette (*a*) Gegenstände beliebiger Querschnittsform, namentlich aber Röhren und Gefäße von etwa 1 cm bis 10 cm Durchmesser. Die allseitig gleichmäßige Druckwirkung der Kette gestattet selbst dünnwandige und gefüllte Bechergläser größten Durchmessers zu halten und den Stiel als Handhabe benutzend heiße Flüssigkeiten auszugießen. Das Festklemmen und Lösen erfordert nur wenige Sekunden, da die Kette an jeder beliebigen Stelle ihrer Länge eingehakt und mit 1 bis 2 Umdrehungen der Schraube angezogen werden kann. Die Spannung kann so weit getrieben werden, daß auch schwerere Gegenstände, wie Ablesefernrohre u. dgl. völlig unverrückbar befestigt werden.



Die Klemme ist durch D.R.G.M. geschützt und wird von der Firma J. Schober, Berlin S.O., Köpenickerstraße 32a fabriziert.

W. Kaufmann.

(Eingegangen 30. Juli 1908.)

Fragekasten.

Ist zu **E. v. Hartmanns** Werk: **Die Weltanschauung der modernen Physik** (Leipzig 1902), eine Gegenschrift oder ausführlichere Besprechung erschienen? Dr. K.

Tagesereignisse.

Die Akademie der Wissenschaften in Berlin bewilligte durch ihre physikalisch-mathematische Klasse 1000 M. als Beitrag zu den Kosten einer von dem Kartell der deutschen Akademien zu veranstaltenden Ausgabe der gesammelten Schriften Ludwig Boltzmanns.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Dr. Edgar Meyer, bisher Assistent am Physikalischen Institut der Universität Berlin an der Universität Zürich für Physik, an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Lehmann für Chemie des Lichtes, speziell Farbenphotographie, Dr. W. Guertler für chemische Gleichgewichtslehre.

Verliehen: Dem o. Professor der Mathematik an der Universität Marburg Dr. C. Hensel der Charakter als Geh. Regierungsrat.

Gestorben: Der Professor der Physik und ständiger Sekretär der Akademie der Wissenschaften in Paris Henri Becquerel im Alter von 56 Jahren, der Professor für allgemeine und experimentelle Physik am Collège de France und Direktor des meteorologischen Zentralbureaus in Paris Dr. E. L. Mascart im Alter von 71 Jahren.

Gesuche.

Zum **1. Oktober d. J.** ist eine

Assistentenstelle

am Göttinger physikalischen Institut zu besetzen. Jüngere Physiker, die sich schon in selbständiger Weise wissenschaftlich betätigt, jedenfalls schon promoviert haben, können sich gegebenenfalls bei Professor Dr. Riecke, Göttingen melden. Der Meldung ist ein kurzer Bericht über Studiengang und wissenschaftliche Tätigkeit beizulegen.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.